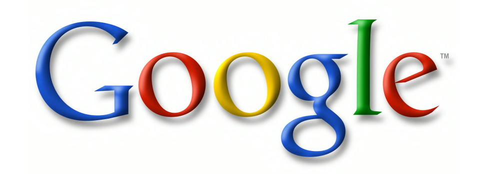
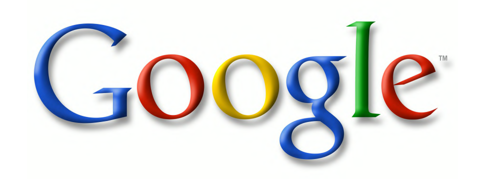
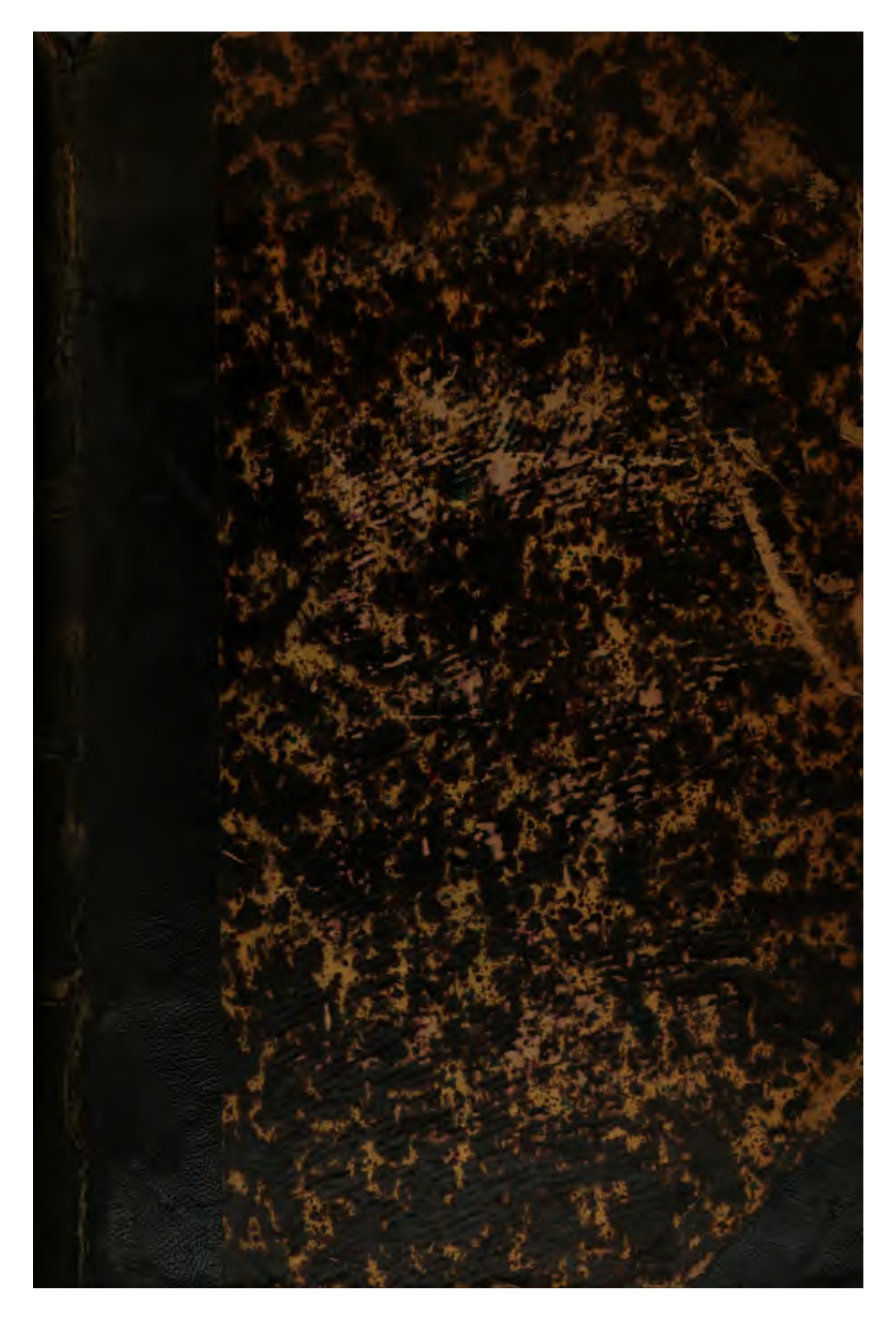



Google



MANUEL PRATIQUE

DE L'ART

DE L'ESSAYEUR

Coulommiers. — Imp. Paul BRODARD.

MANUEL PRATIQUE
DE L'ART
DE L'ESSAYEUR
GUIDE POUR
L'ESSAI DES MINERAIS
DES
PRODUITS MÉTALLURGIQUES ET DES COMBUSTIBLES

Par BALLING

Professeur de docimasie et de métallurgie à l'Académie des mines de Pribram

TRADUIT DE L'ALLEMAND

Par le Dr L. GAUTIER



PARIS
LIBRAIRIE F. SAVY
77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

1881



AVANT-PROPOS DU TRADUCTEUR

Depuis la publication des ouvrages de Vauquelin, de Gay-Lussac, de Berthier, de Chaudet et de Rivot, qui remontent à une époque déjà bien éloignée, il n'a paru en France aucun traité sur l'art de l'essayeur, et cependant cette branche si importante de la chimie technique s'est beaucoup perfectionnée : la voie sèche, autrefois à peu près la seule en usage, a été presque complètement remplacée par la voie humide, qui donne des résultats beaucoup plus exacts, et les méthodes volumétriques, bien plus rapides et souvent plus précises que les méthodes pondérales, se sont peu à peu introduites dans les laboratoires des usines métallurgiques.

Il existait donc dans notre littérature technique une véritable lacune. C'est cette lacune que nous avons voulu combler, en nous imposant la tâche de traduire en français le *Manuel de l'art de l'essayeur* publié tout récemment en langue allemande par M. le professeur C. Balling.

Nous offrons cette traduction au public, persuadé que le livre du savant professeur de Pribram sera favorablement accueilli et qu'il rendra de nombreux services à tous ceux qui ont à faire des essais de combustibles, de minerais et de produits métallurgiques.

Dr L. Gautier.

Décembre 1880.

PRÉFACE

Depuis quinze ans, je professe le cours de *Docimasie* à l'Académie des mines, sauf une interruption de quatre années pendant lesquelles je dus faire un service actif, ce qui n'aura point été inutile à l'ouvrage que je publie aujourd'hui. Durant ce temps, j'ai constamment dirigé les travaux pratiques des étudiants dans l'**Art de l'essayeur.** Pour mes leçons, j'ai recueilli des notes nombreuses sur tout ce qui était relatif à l'enseignement de la docimasie.

Ces notes se sont accumulées avec le temps, et je me suis efforcé de les arranger de façon qu'elles puissent servir de guide aux élèves dans leurs exercices pratiques, en admettant toutefois qu'ils connaissent l'analyse qualitative, qui est l'introduction nécessaire à la docimasie.

La docimasie a participé pour une grande part aux importants progrès que réalisent continuellement toutes les sciences ; elle a aussi trouvé des hommes qui l'ont cultivée, et si ces progrès n'ont pas tous rendu des services immédiats à la métallurgie, et offrent plus d'intérêt pour la chimie et l'industrie en général, cela suffit pour montrer combien la métallurgie se rapproche des autres branches si nombreuses de la chimie technique et quels nombreux services l'analyse chimique rend à la docimasie.

La voie humide n'a été admise dans la docimasie que depuis environ vingt ans et, maintenant, elle est choisie comme la plus exacte. C'est pour cela que j'ai donné aux essais par voie humide une place plus grande que celle qui jusqu'à ce jour leur était consacrée dans les publications antérieures.

L'adoption de la voie humide constitue un progrès important dans la technique métallurgique, car il ne peut suffire de connaître la teneur approximative d'un minerai, c'est-à-dire la quantité de métal qui peut en être extraite en grand; la richesse d'une substance soumise à l'essai doit au contraire être déterminée aussi exactement que possible, afin que d'après les résultats du traitement en grand, on puisse établir une comparaison exacte entre les indications obtenues par les essais et la quantité du produit fourni par la méthode d'extraction, et modifier celle-ci en conséquence.

Je ne traite avec détails que les essais par voie sèche qui sont encore en usage et donnent des résultats satisfaisants. Dans mes leçons, je m'occupe de l'*essai des métaux* préparés en grand, et dans chaque chapitre de ce livre j'ai indiqué ce qui sur ce point est le plus important pour le métallurgiste; mais, relativement aux méthodes à suivre pour des analyses complètes, j'ai renvoyé aux excellents traités d'analyse de Frésenius, de Mohr et au récent ouvrage de Fleischer.

Les tables qui accompagnent la description de quelques procédés volumétriques ont été calculées avec soin et je pense qu'elles seront appréciées pour leur utilité.

Je crois n'avoir rien oublié parmi les travaux les plus récents, dus aux savants de divers pays, et en ce qui me concerne, j'ai consigné ici, le résultat de mes expériences et de mes propres observations.

J'espère que le présent ouvrage sera utile au public auquel il s'adresse. En ce cas mon but sera rempli.

C. Balling.

Pribram (Bohême), mars 1879.

MANUEL PRATIQUE

DE

L'ART DE L'ESSAYEUR

PARTIE GÉNÉRALE

Introduction

La *docimasie* (de δοκιμάζω, j'éprouve, j'essaie) ou l'*art de l'essayeur* apprend à déterminer, dans les minerais et les produits métallurgiques, les proportions des éléments utiles qui peuvent en être extraits en grand avec avantage ; on nomme *échantillon* la substance destinée à servir pour cette détermination ; l'ensemble des opérations nécessaires pour effectuer celle-ci est désigné sous le nom d'*essai*, et celui qui fait l'essai est appelé *essayeur*.

La détermination de la richesse d'un corps utilisable industriellement ne sert pas seulement de base pour le calcul de la valeur de ce corps ; elle sert aussi pour contrôler l'opération en grand au point de vue de la quantité du produit obtenu et du procédé suivi, en tant que des expériences effectuées en petit sur le rendement, le mélange des minerais et la composition du lit de fusion permettent de tirer des conclusions sur les modifications ou les perfectionnements qu'il peut être nécessaire d'apporter dans l'opération industrielle.

La voie souvent la plus rapide, mais aussi la moins exacte, pour effectuer les essais, est la *voie sèche ;* relativement à l'exactitude, les essais d'argent par coupellation font cependant exception, parce que de faibles quantités de ce métal ne peuvent être déterminées avec une très grande précision que par voie sèche, tandis que, lors-

qu'on a affaire à des teneurs élevées, il faut nécessairement choisir une méthode par voie humide.

A l'aide de la voie humide, on arrive au résultat plus sûrement et plus exactement, et souvent aussi plus rapidement.

Les essais par voie sèche imitent presque toujours les opérations pratiquées en grand. Les essais par voie humide sont *volumétriques*, *électrolytiques* ou *colorimétriques*, et fréquemment ils consistent en *déterminations pondérales*. Ces dernières méthodes sortent à la rigueur du cadre de la docimasie : elles appartiennent plutôt à la chimie analytique, à laquelle la docimasie les a empruntées. Mais, comme la différence entre ces deux sciences consiste seulement en ce que par l'essai on ne doit jamais déterminer, en un temps aussi court que possible, qu'un seul élément de la matière soumise à l'examen, tandis que par l'analyse on doit, avec une grande dépense de temps, rechercher et doser tous les éléments de la substance, la docimasie s'est approprié à juste raison différentes méthodes de l'analyse pondérale.

Comme, depuis quelque temps surtout, les essais par voie humide tendent de plus en plus à se substituer aux essais par voie sèche, on pourrait regarder la docimasie comme une partie intégrante de la chimie analytique; primitivement, la docimasie se bornait à la détermination des éléments cherchés simplement par voie de fusion ignée; mais elle a fait des progrès, elle s'est beaucoup perfectionnée et simplifiée, et elle a été forcée, pour répondre à toutes les exigences, de se rallier de plus en plus aux découvertes nouvelles et d'abandonner presque complètement la voie qu'elle était habituée à suivre depuis longtemps, voie dans laquelle souvent des erreurs de plusieurs centièmes n'avaient pas une grande conséquence et étaient compensées dans une certaine mesure.

Les résultats, en tout cas inexacts, que l'on obtient en effectuant les essais par voie sèche, même avec beaucoup de soin, d'habileté et d'attention, et qui dans les cas les plus favorables ne font qu'approcher de la vérité, les progrès de la métallurgie, qui rendent superflus les remèdes offerts par l'essai par voie sèche, puis le mineur qui en eut connaissance et estima par suite ses produits à une plus haute valeur, le métallurgiste lui-même qui au point de vue scientifique et commercial se trouva ainsi en position de se rendre un compte plus exact du résultat de ses manipulations, tout cela explique pourquoi la docimasie a été dans ces derniers temps, et

cela n'était pas possible auparavant, poussée vers la voie humide, et c'est ainsi qu'elle se rapproche plus maintenant qu'autrefois de la chimie analytique, sans cependant avoir perdu son indépendance comme science et art.

Des objets qui sont soumis à l'essai docimasique.

Les objets que l'on soumet à l'essai docimasique sont les suivants :

1° *Minerais* et *fondants riches ;*

2° *Mattes ;*

3° *Speiss ;*

4° *Métaux*, *alliages* et *amalgames ;*

5° *Scories* et autres *déchets* des opérations métallurgiques ;

6° *Combustibles ;*

7° *Gaz de combustion* et *gaz provenant d'opérations métallurgiques.*

Sous le nom de *minerais*, on ne désigne que les minéraux desquels les métaux peuvent être extraits en grand avec avantage, et les minerais doivent être soumis à l'essai dans l'état sous lequel ils sont immédiatement employés pour la préparation du métal qu'ils renferment.

Les minerais contiennent les métaux sous les formes suivantes :

a. A l'*état natif* (Au, Ag, Cu, Bi) ;

b. Combinés à l'oxygène sous forme d'*oxydes* (Fe^2O^3, Fe^3O^4, SnO^2, ZnO, etc.) ;

c. Sous forme d'oxydes combinés avec de l'eau, à l'état d'*hydroxydes* ($Zn[OH]^2$, $Fe^2[OH]^6$) ;

d. Sous forme d'oxydes combinés avec des acides, à l'état de *sels* ($FeCO^3$, $PbCO^3$, $CuSO^4$) ;

e. En combinaison avec le *soufre*, l'*antimoine* et l'*arsenic* (Cu^2S, PbS, Sb^2S^3) ;

f. En combinaison avec le *chlore* (rarement) (AgCl) ;

g. Dans deux combinaisons différentes du même métal ($2CuCO^3 + Cu[OH]^2$) ;

h. Dans une combinaison mélangée avec d'autres minerais (PbS avec ZnS, PbS avec FeS^2 et ZnS, PbS avec FeS^2, ZnS et $FeCO^3$).

On nomme *fondants* les matières que l'on fond avec les minerais en vue d'obtenir un rendement en métal aussi grand que possible,

et on appelle *fondants riches* ceux qui renferment en même temps une proportion plus ou moins grande du métal qu'il s'agit d'extraire. Ces derniers sont des minéraux naturels (par exemple l'ankérite), ou des produits métallurgiques (scories, débris de fours, crasses ou résidus des fontes, litharge, etc.).

Les *mattes* sont des sulfures métalliques, ou les produits intermédiaires que l'on obtient avec intention dans le traitement des sulfures métalliques, ou bien qui se forment fortuitement lors du traitement des minerais et de l'extraction du métal; elles contiennent un seul ou plusieurs des métaux à extraire, qui alors s'y trouvent combinés au soufre (matte de cuivre, matte de plomb).

Les *speiss* sont des produits intermédiaires contenant de l'arsenic et de l'antimoine, qui prennent naissance dans le traitement des minerais renfermant ces deux métaux, et fréquemment ils sont obtenus avec intention, tandis que d'autres fois leur formation n'est qu'accidentelle et doit alors être regardée comme défavorable; ils retiennent toujours des proportions plus ou moins grandes des métaux à extraire, combinés à l'arsenic ou à l'antimoine (speiss de nickel, speiss de plomb).

On nomme *alliages* les mélanges des métaux entre eux, et l'on désigne spécialement sous le nom d'*amalgames* les combinaisons des métaux avec le mercure. A la seule exception de l'alliage de cuivre et de nickel, qui est un produit commercial, ce sont des produits intermédiaires que l'on soumet à un raffinage ultérieur ou dont on sépare les métaux (plomb d'œuvre, argent tenant or, cuivre noir).

Les *métaux* sont les véritables produits de l'opération métallurgique, c'est-à-dire les corps simples isolés des minerais qui les renfermaient et dont l'extraction était l'objet de l'opération. Cependant ils ne sont jamais tout à fait purs; ils renferment toujours de petites quantités des autres métaux qui se trouvaient dans le minerai avec le métal principal, mais en si faible proportion qu'ils ne peuvent plus être considérés comme des alliages; les petites quantités des éléments étrangers contenues dans le métal doivent plutôt être regardées comme des impuretés. Toutefois ces impuretés ne proviennent pas toujours du minerai ou de celui-ci seulement; elles

sont introduites en partie par les fondants traités avec le minerai ou par les combustibles employés pour l'opération métallurgique.

On nomme *scories*, *scories silicatées*, les combinaisons plus ou moins saturées de l'acide silicique avec des terres et des oxydes métalliques ; elles se forment dans le traitement métallurgique des minerais. Dans quelques procédés d'affinage, on obtient des scories qui ne consistent qu'en oxydes métalliques ou dans lesquelles ceux-ci sont en quantité prédominante ; on leur donne le nom de *scories oxydées ;* on les emploie comme fondants riches dans d'autres opérations de fusion, afin de récupérer le métal qu'elles renferment (litharge, scories de la fabrication du cuivre rosette, scories d'affinage et de réchauffage). On désigne sous le nom de *scories aluminatées* des scories avec une teneur élevée en alumine, dans lesquelles celle-ci peut être regardée comme jouant le rôle d'un acide. Elles sont très difficilement fusibles et ne sont jamais produites avec intention ; aussi nos connaissances sur ces combinaisons sont-elles encore très incomplètes.

Il est très important pour le métallurgiste de connaître aussi exactement que possible les propriétés et les réactions des scories silicatées, parce que ces produits ont une influence considérable sur le rendement en métal et sur la qualité de celui-ci ; le rendement et la qualité dépendent tous les deux de la composition et du degré de silicification de la scorie, et le métallurgiste doit s'attacher à produire des scories ayant des propriétés parfaitement déterminées (voy. *Travaux chimiques par voie sèche : Formation du lit de fusion*).

D'après le rapport qui existe entre la quantité de l'oxygène de la silice et celle de l'oxygène des bases, le métallurgiste distingue les silicates suivants :

NOMS DES SILICATES	RAPPORT DE L'OXYGÈNE DE L'ACIDE A CELUI DE LA BASE	FORMULES MOLÉCULAIRES DES SILICATES DES BASES	
		monoxydées	sesquioxydées
Subsilicates.....	1 : 1 1/2	R^2SiO^5	$\not{R}SiO^5$
Singulosilicates.	1 : 1	R^2SiO^4	$\not{R}^2Si^3O^{12}$
Sesquisilicates...	1 1/2 : 1	$R^4Si^3O^{10}$	$\not{R}^4Si^9O^{30}$
Bisilicates......	2 : 1	$RSiO^3$	$\not{R}Si^3O^9$
Trisilicates......	3 : 1	$R^2Si^3O^8$	$\not{R}^2Si^9O^{24}$

Les scories sont rarement des silicates de différentes bases au même degré de saturation, mais le plus souvent des mélanges de différents degrés de silicification, et, abstraction faite des propriétés physiques d'une scorie, d'après lesquelles le métallurgiste juge les résultats de ses opérations, il n'y a que l'analyse chimique de ce produit qui puisse donner des indications exactes sur le mode de formation du lit de fusion que l'on a choisi et sur la composition de la scorie qui en est résultée.

Nous considérons comme *sel neutre* le singulosilicate dans lequel les quantités d'oxygène de l'acide et des bases sont égales, et nous appelons *sel* ou *silicate acide* tout silicate dont la teneur en oxygène de l'acide est plus grande que celle des bases, tandis que nous donnons le nom de *sel* ou *silicate basique* au silicate dans lequel la teneur en oxygène des bases est supérieure à celle de l'acide.

Détermination de la formule d'une scorie ; calcul du degré de silicification. — Très fréquemment, après avoir analysé une scorie, on veut déterminer sa formule, c'est-à-dire son degré de silicification. La manière la plus simple pour y arriver consiste à calculer le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide, et les quantités relatives de l'oxygène des différentes bases.

On a trouvé, par exemple, qu'une scorie contenait :

	44	p. 100	de silice,
	8	»	d'alumine,
	37	»	de protoxyde de fer,
	10	»	de chaux.
Total..	99	p. 100	(scorie d'un feu catalan); perte 1 p. 100.

Les quantités d'oxygène se déduisent des proportions suivantes :

Si 100 SiO^2	contiennent	53,33	d'oxygène,	44	en renferment	x;
Si 100 Al^2O^3	»	46,60	»	8	»	y;
Si 100 FeO	»	22,22	»	37	»	z;
Si 100 CaO	»	28,57	»	10	»	α;

par conséquent,

$$x = 22,4,$$
$$y = 3,7,$$
$$\left.\begin{array}{l} z = 8,6 \\ \alpha = 2,8 \end{array}\right\} 11,4.$$

Les quantités d'oxygène dans

$$SiO^2 : Al^2O^3 : CaO + FeO$$

sont donc comme

$$\begin{array}{rcccc} & 22,4 & : 3,7 & : & 11,4 \\ = & 6 & : 1 & : & 3, \end{array}$$

c'est-à-dire que dans la scorie dont il s'agit il y a 6 parties d'oxygène de la silice pour 1 d'oxygène de l'alumine et 3 d'oxygène des bases monoxydées. Le groupement des différents silicates est abandonné au chimiste ; si l'on admet l'alumine scorifiée sous forme de singulosilicate, il restera par suite pour 3 d'oxygène dans la chaux et le protoxyde de fer 5 d'oxygène de la silice. Si nous admettons que 1 partie de chaux et de protoxyde de fer soit également scorifiée sous forme de singulosilicate, il reste pour 2 d'oxygène des bases monoxydées 4 d'oxygène dans le silice, c'est-à-dire que la majeure partie de celle-ci se trouve dans la scorie à l'état de bisilicate, et la scorie est un mélange de différents degrés de silicification de l'alumine, de la chaux et du protoxyde de fer de la composition :

1 de singulosilicate d'alumine + 1 de singulosilicate des bases monoxydées + 2 de bisilicate de ces dernières, que l'on représente de la manière suivante :

$$Al^4Si^3O^{12} + Ca^2SiO^4 + 2CaSiO^3,$$

ou par la formule métallurgique : $AS + CS + 2CS^2$, dans laquelle A désigne l'alumine, C la chaux et le protoxyde de fer, S la silice [1] et l'exposant de celle-ci le degré de silicification.

Le calcul de la formule d'une scorie à l'aide des résultats de l'analyse sert aussi dans la plupart des cas à vérifier l'exactitude de l'analyse elle-même.

Inversement, on peut avec la formule d'une scorie déterminer la composition de celle-ci [2].

Si l'on désigne par S, R et R' la quantité de l'acide et des bases contenus dans le silicate, R représentant les bases de la composition RO, et R' celles de la composition R^2O^3, et si en outre on repré-

[1] Les symboles métallurgiques sont :

Pour	$2CaO = C.$	Pour	$Al^2O^3 = A.$
»	$2MgO = M.$	»	$Fe^2O^3 = Fe.$
»	$2FeO = f.$	»	$Mn^2O^3 = Mn.$
»	$2MnO = mn.$	»	$SiO^2 = S.$

[2] *Lindauer*, Compendium der Hüttenchemie, p. 18.

sente par s la quantité de l'oxygène de la silice, par r et r' les quantités de l'oxygène dans 100 parties en poids des bases RO et R^2O^3, on a d'abord l'équation :

$$\text{(I)} \qquad S + R + R' = 100,$$

qui représente les proportions centésimales des bases et de l'acide contenus dans un silicate, et, comme si dans 100 SiO^2 il y a s, dans S il y a x, etc., on peut en déduire les quantités d'oxygène :

Pour la silice, avec $\frac{S \times s}{100}$;
Pour les bases RO, avec $\frac{R \times r}{100}$;
Pour les bases R^2O^3, avec $\frac{R' \times r'}{100}$.

Si maintenant p représente le degré de silicification, c'est-à-dire indique combien de fois la teneur en oxygène de la silice doit être plus grande que celle des bases, les quantités d'oxygène des bases, multipliées par p', doivent être égales à la quantité d'oxygène de l'acide, et par suite :

$$\frac{S \times s}{100} = \frac{p \times r \times R}{100} + \frac{p \times r' \times R'}{100};$$

par conséquent,

$$\text{(II)} \qquad S \times s = p \times r \times R + p \times r' \times R'.$$

Mais, dans un silicate double, les quantités d'oxygène des bases doivent se trouver dans un rapport déterminé, comme par exemple $n : n'$; il faut donc que

$$\frac{r \times R}{100} \text{ soit à } \frac{r' \times R'}{100} \text{ comme } n \text{ est à } n',$$

d'où

$$\text{(III)} \quad \frac{r \times R \times n'}{100} = \frac{r' \times R' \times n}{100} \text{ ou } r \times R \times n' = r' \times R' \times n.$$

De ces trois équations, on déduit maintenant les valeurs suivantes pour les éléments pondéraux d'un silicate double :

$$S = \frac{100\, rr'(np + n'p')}{s\,(nr' + n'r) + rr'\,(np + n'p')},$$

$$R = \frac{100\, nr's}{s\,(nr' + n'r) + rr'\,(np + n'p')},$$

et

$$R' = \frac{100\ n'rs}{s\ (nr' + n'r) + rr'\ (np + n'p')}.$$

La quantité de l'oxygène dans 100 parties en poids de silice s'élève à 53,33 = s,

La quantité de l'oxygène dans 100 parties en poids de chaux s'élève à 28,57 = r,

La quantité de l'oxygène dans 100 parties en poids d'alumine s'élève à 46,60 = r'.

Soit par exemple à déterminer d'après sa formule la composition du silicate :

$$4CS^2 + 3AS^3 = 4\,(3CaSiO^3) + 3\,(Al^2Si^3O^9).$$

On a en outre ici :

$$p = 2,$$
$$p' = 2,$$
$$n = 4,$$
$$n' = 3;$$

par conséquent,

$$S = \frac{100 \times 28,57 \times 46,60\ (4 \times 2 + 3 \times 2)}{53,33\ (4 \times 46,60 + 3 \times 28,57) + 28,57 \times 46,60\ (4 \times 2 + 3 \times 2)} = 56,22,$$

$$R = \frac{100 \times 4 \times 46,60 \times 53,33}{53,33\ (4 \times 46,60 + 3 \times 28,57) + 28,57 \times 46,60\ (4 \times 2 + 3 \times 2)} = 29,98,$$

$$R' = \frac{100 \times 3 \times 28,57 \times 53,33}{53,33\ (4 \times 46,60 + 3 \times 28,57) + 28,57 \times 46,60\ (4 \times 2 + 3 \times 2)} = 13,78,$$

et

$$S + R + R' = 56,22 + 29,98 + 13,78 = 99,98 = 100.$$

Le silicate se compose donc de :

	56,22 de silice	avec 56,22 × 0,5333 =	29,98	d'oxygène,
	29,98 de chaux	» 29,98 × 0,2854 =	8,55	»
	13,78 d'alumine	» 13,78 × 0,4660 =	6,52	»
Total.	99,98	Total.	45,05	

La quantité de l'oxygène de la silice est double de celle des bases, car $(8,55 + 6,52) = 15,07 = \frac{30,14}{2}$, c'est-à-dire est très voi-

sine de $\frac{29,98}{2}$ et les quantités d'oxygène des bases C et A sont entre elles comme 8 : 6 = 4 : 3 ; la composition centésimale trouvée est donc en parfaite concordance avec la formule indiquée.

Les *débris de fours*, les *cadmies*, les *crasses*, les *cendres*, les *fumées*, etc., sont d'autres déchets des opérations métallurgiques.

Dans toutes les matières mentionnées jusqu'ici, on dose un seul métal ou plusieurs métaux ou substances extractibles, suivant qu'elles renferment un seul ou plusieurs de ces corps, et suivant la nécessité, on détermine aussi la nature et la quantité d'un ou de plusieurs éléments accessoires, lorsque cette détermination peut fournir quelques renseignements sur la conduite de l'opération en grand.

Les *combustibles* sont *naturels* ou *artificiels*.

Aux premiers appartiennent le *bois*, la *tourbe* et les *charbons fossiles*, aux seconds le *charbon de bois*, le *charbon de tourbe* et le *coke*.

Les *gaz* que l'on soumet à l'essai sont :

a. Des *gaz de générateurs ;*

b. Des *gaz de fours de fusion ;*

c. Des *gaz de fours de grillage*.

Balances et poids.

Une bonne balance et de bons poids sont la première condition pour obtenir des résultats exacts; une bonne balance ne doit pas seulement être *juste*, elle doit aussi être *sensible*, et il est nécessaire, avant de s'en servir, de s'assurer si elle présente ces deux qualités, afin de pouvoir se fier à ses indications.

La *justesse* d'une balance dépend des conditions suivantes :

1° *Les bras du fléau*, suffisamment rigides pour supporter sans fléchir le maximum de leur charge, *doivent être égaux en longueur*, car, lorsque les points de suspension des plateaux ne sont pas à la même distance du point d'appui du fléau, les plateaux étant chargés avec des poids égaux, l'un des plateaux, par suite de l'inégalité des bras du fléau, agit à l'extrémité d'un plus long bras de levier, et le fléau ne peut pas se maintenir horizontalement. Il faut donc tout d'abord, les plateaux étant vides, faire osciller la balance à plusieurs reprises et observer si elle revient toujours exactement au même point de l'arc gradué fixé derrière l'aiguille; si cela est, on enlève

les plateaux et on laisse le fléau osciller seul. Si l'aiguille s'arrête toujours au même point de la graduation, non seulement les bras du fléau sont égaux, mais encore les plateaux sont également pesants; mais si, les plateaux étant enlevés, l'aiguille s'arrête sur un point de l'arc gradué autre que celui où elle s'arrêtait lorsque le fléau portait les plateaux, les bras de ce dernier sont inégaux en poids ou en longueur, ou bien les plateaux ne sont pas de même poids.

On s'assure de l'égalité de longueur et de poids des deux bras du fléau, ainsi que de l'égalité de poids des deux plateaux, en changeant ces derniers et faisant osciller la balance; l'arrêt de l'aiguille au même point de la graduation, comme précédemment, est la preuve de l'égalité parfaite des bras du fléau et des plateaux. En plaçant des poids égaux dans chaque plateau, laissant la balance se mettre en équilibre, mais changeant ces poids et observant si l'aiguille s'arrête au même point du cercle gradué, on peut également effectuer cette même constatation.

2° *L'axe de rotation de la balance doit être au-dessus de son centre de gravité,* parce que, si le centre de gravité coïncidait avec l'axe de rotation, la balance, également chargée dans les deux plateaux, resterait en équilibre dans toutes les positions, et, si le centre de gravité était au-dessus de l'axe de rotation, le moindre excès de poids dans l'un des plateaux ferait pencher le fléau d'un côté, sans qu'il puisse revenir à sa position première.

La *sensibilité de la balance* dépend des conditions suivantes :

1° *Le fléau ainsi que les plateaux doivent être aussi légers que possible.*

2° *Le frottement du couteau qui supporte le fléau sur son coussinet doit être le plus faible possible.*

3° *Les bras du fléau doivent être aussi longs que possible*, parce qu'alors la force motrice agit sur un bras de levier plus long, ce qui permet un mouvement plus étendu.

4° *L'axe de rotation du fléau et les points de suspension des plateaux doivent être dans un même plan horizontal.*

5° *Le centre de gravité de tout le système doit être aussi près que possible de l'axe de rotation*, ce qui raccourcit le pendule mathématique, et alors la balance accuse plus nettement un excès de poids dans l'un des plateaux.

Pour essayer la *sensibilité* d'une balance, on la met d'abord en

équilibre, les plateaux étant vides; puis dans l'un de ceux-ci on place un poids d'un milligramme; elle doit alors trébucher d'une manière très sensible. On charge ensuite chaque plateau avec le maximum de poids pour lequel la balance est construite; on la laisse se mettre en équilibre, puis on ajoute un milligramme dans l'un des plateaux; l'écart observé doit être le même que précédemment; mais il est ordinairement un peu plus faible, par suite du frottement du couteau sur son coussinet.

Dans une bonne balance, le fléau doit être muni à chacune de ses extrémités d'une vis traversant une pièce courbe en acier faisant ressort pour rétablir l'égalité de ses bras et en son milieu d'une autre vis pour régler le centre de gravité; afin de ménager la balance, il est bon qu'elle soit pourvue d'un système d'arrêt qui puisse être manœuvré la cage de verre étant fermée. La cage de verre a pour but de préserver la balance contre la poussière; ses parois ne doivent pas être trop rapprochées des plateaux, afin que l'on puisse travailler commodément; elle doit en outre être facile à ouvrir ou à fermer sans imprimer de secousses à la balance. Il est indispensable que la balance soit munie d'un arc gradué devant lequel se meut l'aiguille et en outre d'un fil à plomb ou d'un niveau à bulle, pour qu'à l'état de repos le fléau puisse être placé horizontalement, et on fait supporter la cage par trois vis calantes, sous lesquelles on place de petites plaques métalliques.

Une chose fort commode et qui épargne beaucoup de temps, c'est que le fléau porte une division décimale, de façon qu'avec une petite fourche en cuivre, appelée *cavalier*, pesant 1 centigramme (fig. 1), on puisse peser les milligrammes et leurs subdivisions; dans les nouvelles balances, un bras mobile permet de déplacer le petit crochet sans qu'on ait besoin d'ouvrir la cage.

Fig. 1. Cavalier.

Il est bon de placer dans celle-ci un gobelet de verre contenant du carbonate de potassium ou du chlorure de calcium calcinés, afin de préserver la balance contre l'humidité, et, pour que les plateaux ne changent pas de poids, il faut les fixer à des étriers en métal ou les suspendre à des fils de platine.

Toutes ces conditions sont d'autant plus nécessaires que la balance est destinée à servir à effectuer des pesées plus précises.

La figure 2 représente une balance d'analyse, dans laquelle *a* est la vis pour régler le centre de gravité, *b*, *b* les deux vis pour établir

l'égalité des bras du fléau, *c* l'arc gradué, *d* le bras mobile pour déplacer le cavalier et *e* le fil à plomb.

Pour les essais métallurgiques, on a besoin des balances suivantes :

Une *balance d'analyse* dans une cage en verre, munie des dispositifs mentionnés précédemment et qui, avec une charge de 20 ou de 50 grammes au plus, accuse nettement un excès de poids de 1/10 de milligramme.

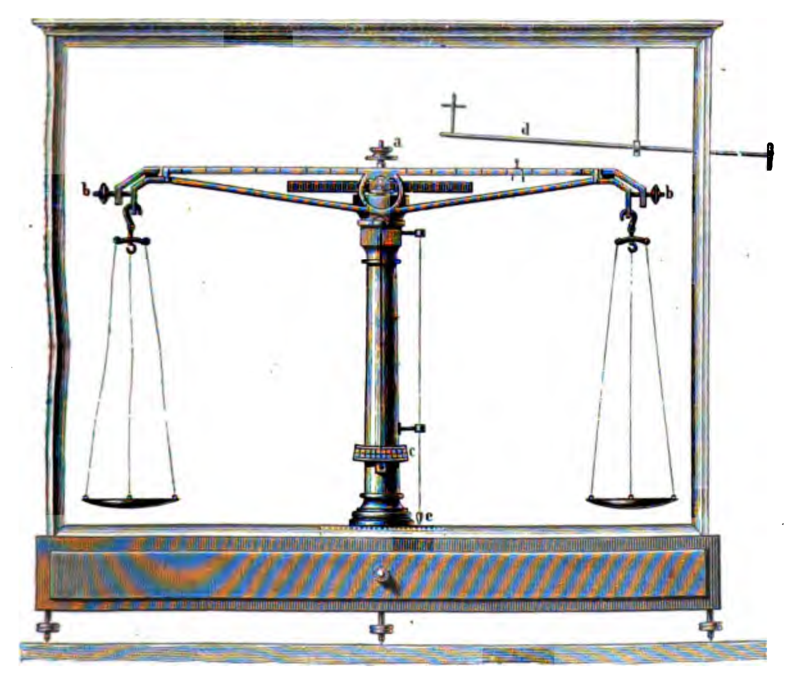


Fig. 2. — Balance d'analyse.

Une *balance à essais* pour peser les boutons d'or et d'argent obtenus par coupellation et les échantillons d'alliage à essayer; elle ne doit pas être chargée de plus de 1 gramme dans chaque plateau, et elle doit aussi accuser nettement un excès de poids de 1/10 de milligramme. La figure 3 représente une pareille balance.

Une *balance à minerais*, pour peser les échantillons de minerais et les régules des métaux non nobles; elle est construite plus solidement que la précédente et offre une disposition analogue. Ordinairement, elle est aussi enfermée dans une cage en verre; elle peut porter de 5 à 10 grammes dans chaque plateau et même 50 grammes,

et elle doit trébucher nettement avec un excès de poids de 1 milligramme.

Une *balance à tare* [1] pour peser jusqu'à 1 kilogramme et sensible à 1 décigramme.

Une *balance ordinaire*, pour peser des quantités encore plus grandes.

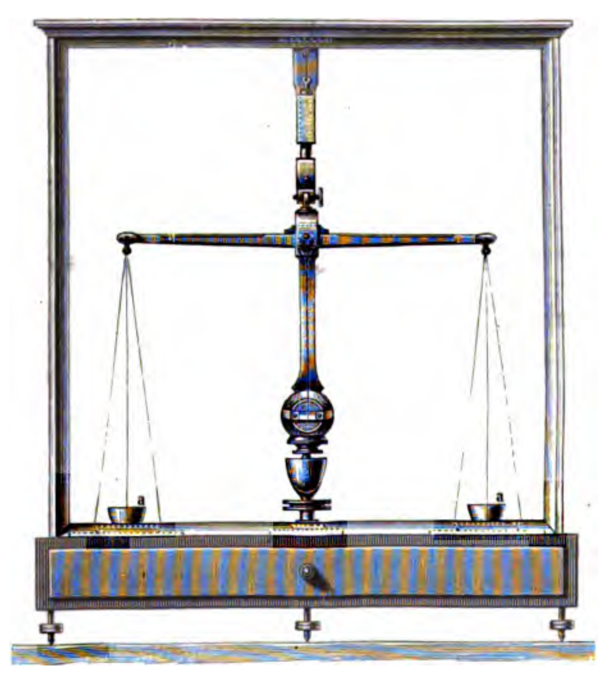


Fig. 3. — Balance à essais.

L'emploi de la balance exige l'observation des précautions suivantes :

1° Il faut toujours placer la substance à peser dans un seul et même plateau et les poids dans l'autre.

2° Avant chaque pesée, il faut s'assurer si la balance est bien en équilibre, en faisant cesser l'action du système d'arrêt et observant si elle reprend sa position horizontale.

3° Pour peser rapidement, il faut procéder systématiquement, c'est-à-dire toujours placer le poids immédiatement plus petit que

[1] C'est une balance dont l'un des bras du fléau porte un poids mobile ; pour faire la tare d'un vase, il suffit de rapprocher ou d'éloigner plus ou moins le poids du couteau, jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. L. G.

celui posé en dernier lieu et continuer ainsi jusqu'à ce que l'équilibre soit établi.

4° Il faut peser les milligrammes avec le cavalier de 1 centigramme.

5° Il ne faut jamais placer la substance à peser directement sur le plateau, mais toujours peser dans des vases appropriés préalablement tarés, qui doivent toujours être froids lorsqu'on les pose sur le plateau. Dans ce but, les balances à essais et à minerais sont pourvues de deux petites capsules exactement de même poids (*a*, fig. 3), que l'on emploie pour les pesées; avec les balances d'analyse, on pèse les substances dans de petits verres de montre, dans des tubes de verre fermés ou dans des creusets en porcelaine ou en platine.

6° Avant de placer ou d'enlever les poids ou la substance à peser, il faut toujours arrêter la balance.

7° Les corps hygroscopiques sont pesés dans des vases fermés.

8° Pour contrôler la quantité des poids ajoutés, on fera bien de compter d'abord les poids d'après les vides dans la boîte, en commençant par les plus grands, et ensuite de vérifier ce compte en enlevant dans le même ordre les poids, pour les remettre en place.

Lorsqu'une balance n'est pas tout à fait juste, c'est-à-dire lorsque les bras du fléau ne sont pas exactement égaux en longueur et qu'ils ne peuvent pas être ajustés, on peut cependant peser avec une exactitude relative, d'après la *méthode par substitution*, indiquée par *Borda* (*double pesée de Borda*); dans ce but, on procède de la manière suivante :

Dans l'un des plateaux on place la substance à peser et on équilibre la balance en mettant dans l'autre plateau des objets quelconques (grenaille de plomb, feuilles d'étain et corps analogues); on arrête ensuite la balance, on enlève la substance pesée et on la remplace par des poids, jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli, et on obtient ainsi le poids exact du corps. Pour les pesées, qui exigent une très grande précision, on se sert toujours de cette méthode.

Lorsqu'on a à faire des pesées fréquentes dans un même vase dont le poids ne change pas, on peut tailler un morceau de verre plat exactement de même poids que le vase et s'en servir à chaque pesée pour faire la *tare* de ce dernier; on peut avoir pour plusieurs vases des plaques de verre analogues sur lesquelles on met une marque correspondant à chacun d'eux; de cette façon, on n'a pas la peine de placer sur la balance un grand nombre de poids, puisqu'il

suffit de poser sur la plaque seulement ceux qui représentent la quantité de la substance à peser.

Les *poids*, dont l'exactitude absolue n'offre pas une grande importance, parce que, en définitive, l'unité de poids à adopter est parfaitement indifférente, doivent toujours avoir une *exactitude relative*, c'est-à-dire qu'ils doivent s'accorder parfaitement entre eux, de façon que par exemple un multiple ou un sous-multiple de l'unité de poids adoptée corresponde exactement à ce multiple ou à ce sous-multiple.

Les poids qui actuellement sont le plus généralement en usage sont les poids français divisés d'après le système décimal, c'est-à-dire les multiples et les sous-multiples du gramme et pour les essais on prend ordinairement 5 à 10 grammes (rarement plus) de substance, de façon que 0 gr. 05 ou 0 gr. 1 représente 1 pour 100.

Un gramme est le poids d'un centimètre cube d'eau distillée pesé dans le vide à la température de + 4° centigrades, et il est divisé de la manière suivante :

Multiples.			Sous-multiples.		
1 gramme	=	1 gramme.	1 gramme	=	1 gramme.
10 »	=	1 décagramme.	0,1 »	=	1 décigramme.
100 »	=	1 hectogramme.	0,01 »	=	1 centigramme.
1000 »	=	1 kilogramme.	0,001 »	=	1 milligramme.

Pour l'essai de l'argent et de l'or, dont la pesée a lieu pour le premier au milligramme et pour le second au demi-milligramme, on a besoin de séries de poids du gramme au milligramme et du demi-gramme au demi-milligramme. Les plus gros poids des séries ordinaires sont de 20 ou de 50 grammes, et ces séries renferment en outre un poids de 5 grammes, un ou deux de 2 grammes, un ou trois de 1 gramme et toutes les subdivisions jusqu'au milligramme, de sorte que par exemple une série de 50 grammes contient les 20 poids suivants :

50 grammes	20 grammes.	20 grammes.	10 grammes.
5 »	2 »	2 »	1 »
0,5 »	0,2 »	0,2 »	0,1 »
0,05 »	0,02 »	0,02 »	0,01 »
0,005 »	0,002 »	0,002 »	0,001 »

et en outre quelques petites fourches en cuivre ou cavaliers de 1 centigramme.

Les poids sont en platine, en argent, en aluminium, en laiton ou en argentan ; le platine étant un métal cher, on construit les gros poids en laiton et on les dore avant leur dernier ajustage ; les poids au-dessous de 0 gr. 5 sont faits en platine ou en aluminium laminés. Les poids en aluminium ont l'avantage, à cause de la faible densité de ce métal, d'être plus volumineux que ceux faits avec les autres métaux, et ils sont par suite plus faciles à manier.

Les poids doivent être conservés dans une petite boîte bien fermée, et chaque poids doit y avoir sa case particulière. En outre, les cases des petits poids plats sont recouvertes avec une plaque de verre. Les poids ne doivent jamais être pris avec les doigts, mais toujours à l'aide d'une petite pince, et préservés contre l'action des vapeurs acides.

Pour *essayer les poids*, on procède de la manière suivante : sur l'un des plateaux d'une bonne balance, on place un poids de 1 gramme et on lui fait équilibre avec une tare quelconque (feuilles d'étain, clinquant), on enlève le gramme et on le remplace par les autres poids de 1 gramme, puis par les subdivisions composant le gramme, et l'on observe si à chaque fois l'équilibre se maintient ; de la même façon, on s'assure si le poids de 2 grammes pèse autant que deux poids de 1 gramme, celui de 5 autant que deux de 2 grammes plus celui de 1 gramme, et ainsi de suite. Pour qu'on puisse employer les poids, il faut qu'on ne trouve pas de différence pour les petits poids avec une balance trébuchant pour un dixième de milligramme ; dans la comparaison des poids forts avec les poids faibles, la différence ne doit pas dépasser un dixième ou deux dixièmes de milligramme. Il ne faut jamais négliger d'essayer les poids, et même, si c'est nécessaire, il faut les ajuster soi-même.

Poids de correction [1]. — *Verbeck*, de Löptau-Dresde, a construit pour les pesées tout à fait précises des poids qui, dans la correction dés indications de la balance, permettent de déterminer commodément et directement la pesanteur de l'air. Ils consistent en deux corps métalliques qui possèdent une égale pesanteur absolue, mais dont le volume diffère d'une unité, d'un litre par exemple, de sorte que le corps le plus gros est toujours supporté par une quantité d'air d'autant plus grande, et par suite son poids sera diminué de celui d'un litre d'air, et, pour établir une comparaison des poids, il suffit de connaître la pesanteur de l'air déplacé par chaque poids.

[1] *Berggeist*, 1878, n° 9.

Les gros poids de comparaison (de correction) sont creux, en tôle mince étamée et à parois rigides, et ils occupent, par exemple, un volume de 1025 centimètres cubes, si celui du poids de 200 grammes est de 25 centimètres cubes.

Instruments, appareils et ustensiles pour les essais par voie sèche.

On a besoin pour les essais par voie sèche des instruments, appareils ou ustensiles suivants :

1° Petites *auges* en bois ou en tôle et *boîtes* en bois pour recevoir les échantillons et la poudre de ceux-ci.

2° Petites *pelles* et *cuillers* pour prendre les échantillons de la poudre des substances à essayer.

3° Différents *mortiers* en fer, en porcelaine, en verre, en serpentine et en agate, pour mélanger, broyer et réduire en poudre fine l'échantillon à essayer.

4° *Plaques à pulvériser* ou *porphyres* et *molette*, pour réduire en poudre fine de plus grandes quantités de substance.

5° *Tamis* à mailles de différentes grandeurs et *tamis à tambour*, pour séparer la poudre fine d'avec la poudre grossière.



Fig. 4. — Bain d'air.

6° *Ciseau*, *foret*, *limes*, *râpes* et *gouges*, pour prendre des échantillons de métaux et de combustibles (bois), puis des *crochets* en fer rond et bien poli pour prendre des échantillons par touche.

7° *Ciseaux forts* ordinaires, *cisailles à main* et une *cisaille à banc* pour couper les lames métalliques.

8° Un *étau*.

9° *Bains d'air*, *étuves* et *exsiccateurs*. — La figure 4 représente un *bain d'air* en tôle ou en cuivre étamés; c'est une boîte rectangulaire

ab que l'on peut fermer à l'aide d'une porte mobile sur l'un de ses côtés; sa hauteur et sa largeur sont égales à 10 ou 15 centimètres, et elle a 20 à 25 centimètres de long; elle est munie supérieurement d'une ouverture *c* sur laquelle est soudé un ajutage par lequel on introduit un thermomètre *d*, fixé dans un bouchon; ce thermomètre descend jusque vers le milieu de la boîte ou un peu plus bas, et vers sa partie inférieure il est entouré d'un fil en spirale destiné à la protéger; *e* est un support en fil métallique sur lequel sont placées, dans des vases convenables, les substances à dessécher. Pour chauffer le bain d'air, qui repose sur trois pieds, on se sert d'une lampe, et, à l'aide du thermomètre, dont l'échelle se trouve en dehors de la boîte, on observe si la température s'élève et se maintient au degré voulu à l'intérieur de l'appareil. La boîte est soudée solidement, et on peut la chauffer jusqu'à 200°; mais, dans ce cas, il faut y mettre un thermomètre indiquant ces températures élevées et régler la flamme en conséquence. On en construit aussi de plus petits, consistant simplement en une boîte cylindrique en cuivre fort A (fig. 5), munie d'un couvercle B s'adaptant bien et facile à enlever; ce dernier est pourvu de deux ajutages, dont l'un C est destiné à recevoir le thermomètre D, tandis que l'autre E, fermé incomplètement ou pas du tout, sert pour le dégagement des vapeurs. Dans l'intérieur de la boîte, à la moitié de sa hauteur sont fixés trois taquets pour supporter un triangle, sur lequel on place le vase contenant la substance à dessécher.



Fig. 5. — Bain d'air.

La figure 6 représente un bain d'air imaginé dans ces derniers temps par *Stein* [1]. Il est également en métal; A est un comparti-

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. II, p. 196.

ment pour dessécher sans courant gazeux, B un autre compartiment pour dessécher dans un courant de gaz; B a un double fond, au-dessous duquel l'air ou le gaz dans lequel doit être effectuée la dessiccation passe d'abord et s'y échauffe avant de pénétrer en *b*, puis il arrive derrière la cloison *c* et de là s'échappe par *d; f, f* sont des ajutages pour recevoir des thermomètres; l'air ou le gaz (air sec, acide carbonique, hydrogène) pénètre par *g* et s'échappe par *h*. Afin d'obtenir une fermeture hermétique, le compartiment B est muni d'un tiroir au lieu d'une porte. Le courant gazeux est produit au moyen d'un aspirateur ou à l'aide d'un gazomètre.

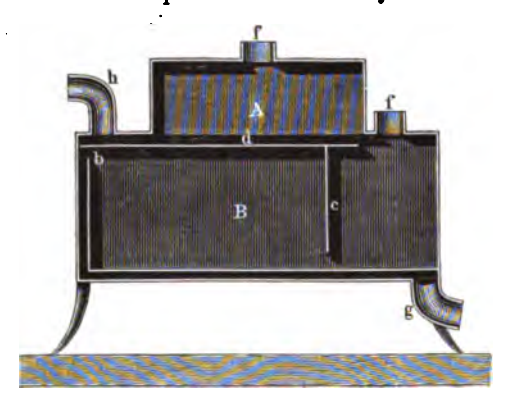


Fig. 6. — Bain d'air de Stein.

Les corps qui ne peuvent pas être chauffés à de hautes températures sans se décomposer et qui à 100° perdent complètement leur humidité sont desséchés dans des *étuves* (bains d'air chauffés avec de l'eau). Les étuves (fig. 7) sont analogues aux bains d'air ; elles sont également en fer-blanc ou en cuivre, mais elles ont des parois doubles laissant entre elles un espace que l'on remplit à moitié avec de l'eau distillée ou de l'eau de pluie. L'ajutage *b* est complètement fermé à l'aide d'un bouchon, et dans l'orifice *a* on adapte un bouchon traversé par un tube à boules (tube de sûreté), qui descend jusqu'à environ 25 millimètres au-dessus du fond. L'appareil peut être chauffé sur une flamme ou dans un grand bain de sable; les ouvertures *g* et *h* pratiquées dans la porte ont pour but de permettre le renouvellement de l'air en *c*, c'est-à-dire à l'intérieur de l'étuve *def*.

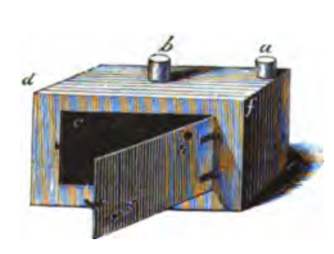


Fig. 7. — Étuve.

La figure 8 représente un *exsiccateur* facile à transporter, dans lequel on laisse refroidir les substances destinées à être pesées avant de les porter sur la balance. C'est une sorte de tabatière à

fortes parois et munie d'un couvercle fermant hermétiquement ; on enduit de suif les parois qui se touchent à la jonction des deux pièces ; dans l'orifice du vase est adapté un anneau en laiton sur lequel est fixé un triangle en fil de platine, destiné à soutenir le vase contenant la substance desséchée. On le remplit au tiers avec du chlorure de calcium ou au quart avec de l'acide sulfurique concentré, qui maintiennent sec ce qui se trouve dans l'appareil. Les exsiccateurs non transportables consistent ordinairement en une plaque

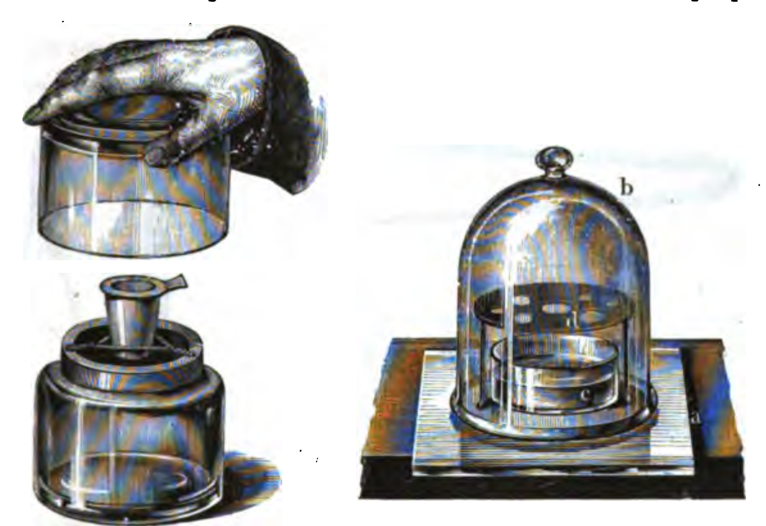


Fig. 8. — Exsiccateur. Fig. 9. — Exsiccateur.

de verre dépolie *a* (fig. 9), sur laquelle est placé un petit cristallisoir *c*, rempli à moitié d'acide sulfurique concentré. Au-dessus de ce vase se trouve un disque en fer-blanc *d*, porté par trois pieds et percé de trous de diverses grandeurs, dans lesquels on pose les verres de montre ou les capsules plates contenant les substances à dessécher, et le tout est recouvert avec une cloche en verre, dont les bords sont rodés et enduits de suif.

10° ***Mains à cases.*** — Ce sont des plaques de tôle ou des planchettes, divisées en cases numérotées, avec poignée et quatre pieds, sur lesquelles on dispose dans un certain ordre les vases pour les transporter aux balances ou aux fourneaux (fig. 22, p. 26).

11° ***Papier glacé***, ***cuiller*** ou ***capsule à mélanges*** (fig. 10), en métal ou en corne, et ***spatule*** (fig. 11), pour mélanger les fondants avec l'échantillon à essayer.

12° *Pinces* de formes différentes suivant les usages auxquels elles sont destinées; la figure 12 représente une *pince à coupelles* ou *à scorificatoires,* dont l'une des branches se termine par un fer à

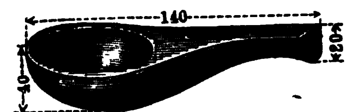


Fig. 10. — Capsules à mélanges.

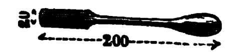


Fig. 11. — Spatule.

cheval; elle est très commode pour enlever et mouvoir ces vases pleins de matières fondues; la figure 13 représente une *pince*

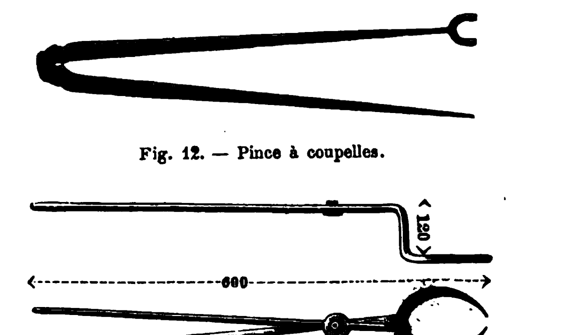


Fig. 12. — Pince à coupelles.

Fig. 14. — Pince à creusets.

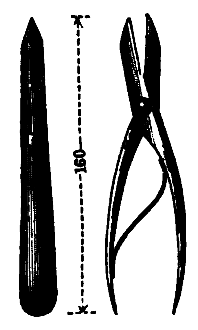


Fig. 13. — Pince à boutons.

à boutons, pour enlever des coupelles les boutons d'argent et d'or, et les figures 14 et 15 des *pinces à creusets,* pour retirer les creusets du feu.

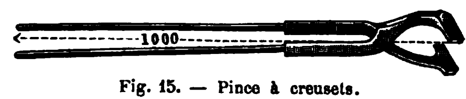
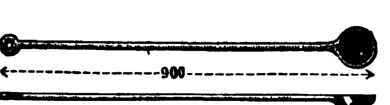


Fig. 15. — Pince à creusets.

13° *Cuillers à fondre*, employées le plus souvent pour la fusion du plomb, et cuillers (fig. 16) pour ajouter du plomb, du borax ou de la poudre de charbon dans les têts, les coupelles ou les creusets, ou pour y introduire les régules.



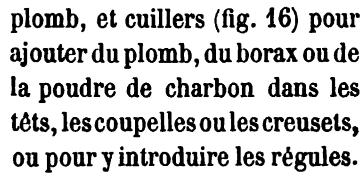




Fig. 16. — Cuiller.

14° *Brassoirs* (fig. 17).

15° *Râbles* pour nettoyer le fond des moufles (fig. 18), et crochets en fer (*ringards, attisoirs*) pour attiser, nettoyer les grilles et retirer les charbons des fourneaux à moufles.

16° *Pelle*, *tamis* et *boîte* pour le charbon.

17° *Plaques à mouler* et *lingotières*, moules conoïdes ou cônes à fondre, pour recevoir les masses fondues, *plaques à boutons* en plomb laminé fort, pour placer les boutons d'argent. — On peut facilement faire ces dernières soi-même : sur une lame de plomb épaisse de 4 à 5 millimètres et d'environ 10 centimètres de longueur sur 6 de largeur, on marque à l'aide d'un compas sur les quatre côtés

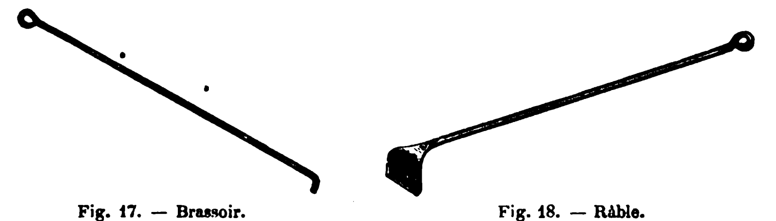


Fig. 17. — Brassoir. Fig. 18. — Râble.

des points distants de 1 centimètre et on réunit les points opposés par des lignes tracées avec un instrument aigu, puis dans chaque carré ainsi figuré à la surface de la lame de plomb on pratique des cavités hémisphériques, en se servant d'une tige de fer arrondie à un bout et d'un marteau. La figure 19 représente une lingotière; de la cavité *a*, dans laquelle est versé le métal fondu, celui-ci se rend dans une rigole, de sorte qu'après sa solidification il prend la forme d'une baguette. Les lingotières sont en fonte. Les plaques à mouler ordinaires sont faites avec un morceau de tôle dans lequel sont pratiquées douze à vingt cavités hémisphériques de 25 à 30 millimètres de diamètre environ; elles sont munies d'une poignée et frottées avant la coulée du métal avec de la craie rouge ou blanche. Les moules conoïdes sont en laiton; comme leur nom l'indique, leur forme est conique, ainsi que leur cavité, et ils ont différentes dimensions.

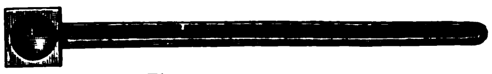


Fig. 19. — Lingotier.

18° *Ecrans* pour pouvoir regarder à l'intérieur des moufles sans être trop incommodé par la chaleur (fig. 20). — Ils consistent en une planche munie d'une poignée, à l'aide de laquelle on les tient devant son visage; à la partie supérieure est pratiquée une fente par laquelle on regarde dans le moufle.

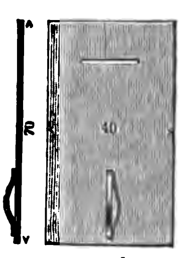


Fig. 20. — Écran.

19° Un *gratte-brosse* pour nettoyer les boutons d'argent.

20° Une *pierre de touche* avec *touchaux* pour l'essai préliminaire des alliages des métaux précieux avant de les soumettre à la coupellation.

21° *Pinces brucelles*, *petites cuillers* et *pinceux*, qui servent lors de la pesée des échantillons à essayer.

22° Différents *marteaux* et *enclumes* pour séparer de la scorie et aplatir les régules; le marteau et l'enclume qui servent pour aplatir les alliages monétaires doivent être parfaitement polis, et de temps en temps il faut les frotter avec un cuir tendu sur du bois.

23° Un *soufflet simple* et un *grand soufflet* pour les fourneaux à courant d'air forcé.

24° Un *aimant* et une *loupe*.

25° Différents *pots, creusets* et *bassines* avec ou sans couvercle pour la préparation des fondants.

26° *Sébiles*.

Fourneaux.

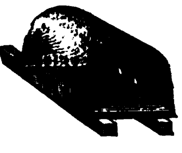
Nous avons seulement à nous occuper ici des fourneaux dans lesquels sont effectués les essais par voie de fusion ignée (les *essais par voie sèche*), et, suivant la manière dont les vases y sont chauffés, nous distinguons les *fourneaux à moufles*, les *fourneaux à vent* ou *à air* (fourneaux à courant d'air naturel) et les *fourneaux à soufflet* (fourneaux à courant d'air forcé).

Fourneaux à moufles.

Dans les fourneaux à moufles, les vases sont chauffés indirectement; ceux-ci sont placés dans une capacité particulière ayant une forme spéciale, le *moufle*, qui en réalité est l'espace chauffé et dans lequel les vases qu'on y a introduits sont portés au rouge soit par la chaleur directe, soit par la chaleur rayonnante des parois du moufle.

Le moufle (fig. 21) est un demi-cylindre creux en argile réfractaire (rarement en fer), dont l'une des demi-bases ou sa paroi postérieure est fermée et l'autre ouverte; tout près de la surface de section, sur laquelle repose le moufle et qui forme son fond la portion cylindrique de la voûte ainsi que la paroi postérieure, sont souvent percés de petits orifices (les yeux), de façon que l'air chauffé puisse pénétrer de l'extérieur à l'intérieur du moufle.

Celui-ci est fait d'une seule pièce ou bien de deux pièces, le fond et la voûte avec la paroi postérieure, que l'on adapte bien sur le fond en bouchant les joints avec de l'argile réfractaire. Cette dernière disposition est meilleure et plus avantageuse, parce que, lorsqu'une partie du moufle est endommagée, il suffit de la remplacer sans changer le moufle tout entier, et en outre parce que, lorsque le moufle est chauffé, il se produit plus rarement des fissures, par suite de l'inégale dilatation de ses différentes parties; le moufle de deux pièces dure donc plus longtemps.


Fig. 21. — Moufle.

Les moufles sont placés sur des supports dans un fourneau à cuve peu élevé, dans les parois duquel sont ménagées au moins deux ouvertures, dont l'une correspond à l'ouverture du moufle, et l'autre, qui se trouve au-dessous, sert de porte de chauffe. Les joints entre les bords de l'ouverture du moufle et la paroi du fourneau sont remplis soigneusement avec de l'argile réfractaire, et il est convenable avant de disposer le moufle dans le fourneau de placer sous sa partie postérieure un peu de terre réfractaire ou un morceau de brique mince, de façon qu'il penche un peu en avant, ce qui facilite beaucoup l'introduction et l'extraction des vases, et en outre les réactions qui se produisent dans ceux-ci sont plus faciles à observer. Afin d'empêcher le moufle d'adhérer aux supports sur lesquels il repose, on recouvre ceux-ci d'une couche de la matière qui forme les coupelles. Lorsqu'on met dans le fourneau un moufle n'ayant pas encore servi, il faut d'abord le chauffer avec beaucoup de précaution, afin de bien le dessécher; pour chauffer les moufles qui ont déjà été employés pour d'autres opérations, on jette des charbons ardents sur le fond ou la grille du fourneau, on remplit ensuite ce dernier avec du charbon ou du coke non allumés jusqu'à la porte de charge, et dans le moufle on place du charbon de bois incandescent, qui contribue à élever rapidement sa température. Comme, indépendamment du *charbon de bois* et du *coke*, on emploie aussi pour le chauffage du moufle de la *houille* et d'autres *combustibles brûlant avec flamme*, l'allumage se fait dans ce dernier cas sur la grille, et l'on place également du charbon de bois dans le moufle; au bout d'une heure à une heure et demie, tout le combustible du fourneau doit être en pleine incandescence; cependant, dans les moufles, le degré maximum de

température que l'on peut atteindre ne dépasse pas 1200°. Il est essentiel que le fond du moufle soit toujours chauffé convenablement et uniformément, ce à quoi l'on arrive en ajoutant du combustible par l'ouverture de chauffe qui se trouve au-dessous; sur les côtés du moufle il faut aussi remuer fréquemment les charbons à l'aide d'une tige de fer recourbée en forme de crochet, afin qu'ils descendent uniformément.

Les fourneaux à moufles mobiles sont en outre munis le plus généralement, au-dessus et au-dessous du moufle, d'orifices latéraux qui servent pour régler la température et qui peuvent être ouverts ou fermés suivant les besoins; les fourneaux à moufles fixes sont pourvus dans le même but de registres dans la cheminée et les évents et d'une soupape sur la cheminée.

L'introduction des vases dans le moufle et leur extraction de celui-ci ont lieu dans un ordre déterminé : les vases placés sur la main à cases sont introduits dans l'ordre inverse, c'est-à-dire en commençant par le dernier numéro, et lors de l'extraction on retire d'abord le n° 1, puis les nos 2, 3, etc., en mettant chacun des vases à la place qu'il occupait primitivement sur la main à cases. La figure 22 *a* montre des vases disposés sur la main à cases dans l'ordre où les échantillons qu'ils renferment ont été pesés, et la figure 22 *b* les représente dans l'ordre où ils sont placés dans le moufle.

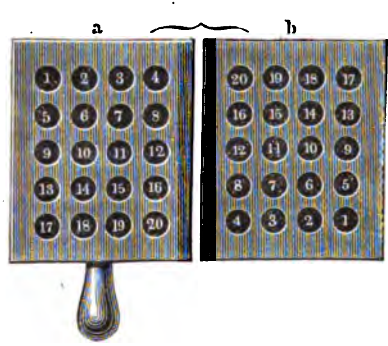


Fig. 22. — Main à cases.

Lorsque, par suite d'un défaut des vases, les masses fondues qu'ils contiennent viennent à couler sur le fond du moufle et à le salir, on retire les vases, et à l'aide d'une petite cuiller on dépose sur les endroits salis un peu de la matière composant les coupelles, qui absorbe la masse fondue, puis on racle le fond du moufle et on le saupoudre avec une couche de la matière à coupelles.

Les fourneaux à moufles sont en maçonnerie et alors *fixes*, ou ils sont faits avec des plaques en terre réfractaire maintenues extérieurement à l'aide de bandes de fer, ou bien enfin ils sont en tôle rivée et revêtus à l'intérieur avec une matière réfractaire; dans les

deux derniers cas, les fourneaux sont transportables (fourneaux *mobiles*). On les place dans une cheminée ou sous une hotte, afin que les gaz de la combustion puissent s'échapper dans l'air. La grandeur des fourneaux à moufles est variable, et elle dépend de celle des moufles, dont les dimensions sont en rapport avec le nombre des échantillons que l'on doit y traiter en une seule fois; les fours mobiles ne reçoivent qu'un seul moufle, tandis que les fours fixes en reçoivent ordinairement plusieurs.

La figure 23 représente un *fourneau à moufles mobile avec grille pour chauffage au charbon de bois;* ce fourneau qui est employé dans le laboratoire de l'Académie des mines de Pribram, est formé d'une enveloppe en tôle revêtue intérieurement de briques réfractaires, et le moufle *a* repose sur deux supports *b*, dont les extrémités pénètrent dans le revêtement en briques; *d* est la grille, *e* une hausse avec poignées *f f*, afin de pouvoir l'enlever lorsqu'elle n'est pas nécessaire; *g* est une ouverture qui peut être débouchée en cas de besoin pour pouvoir placer une cornue après l'enlèvement du moufle et se servir aussi du fourneau pour la distillation; *h* est l'ouverture du moufle, *i* la porte de chauffe, *k* le cendrier; toutes les ouvertures peuvent être fermées avec des portes garnies de matière réfractaire. Le fourneau repose sur trois pieds à roulettes, afin qu'on puisse le transporter plus facilement; il est cylindrique, et il a 1 m. 17 de hauteur et 45 centimètres de diamètre. Le laboratoire nommé plus haut possède deux fourneaux de ce genre; dans l'un, qui sert pour la scorification et la coupellation, le moufle a 30 centimètres de long sur 16 de large et 10 de haut; l'autre four sert pour le raffinage et il contient un moufle de

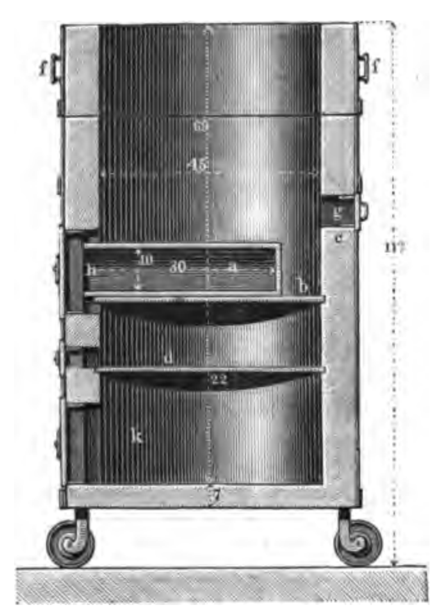


Fig. 23. — Fourneau à moufles mobile avec grille (Pribram).

20 centimètres de longueur sur 12 de largeur et 10 de hauteur.

Les figures 24 et 25 montrent un fourneau analogue ***sans grille***, employé dans le même laboratoire. Ce fourneau est également formé d'une enveloppe en tôle revêtue intérieurement d'une ma-

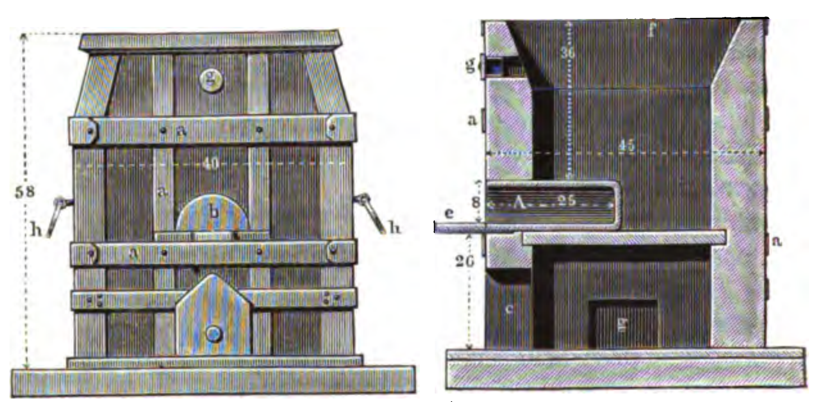


Fig. 24. Fig. 25.
Fourneau à moufles mobile sans grille (Pribram).

tière réfractaire et maintenue solidement par les bandes de fer *a*; A est le moufle, *b* la porte servant à fermer l'ouverture du moufle, *c* l'ouverture de chauffe, *e* une plaque d'argile ou mentonnière pour poser les vases avant de les introduire dans le moufle, *f* l'ouverture de charge ou gueulard; *g* est un registre, et *h h* sont des anneaux pour prendre le fourneau quand on veut le transporter.

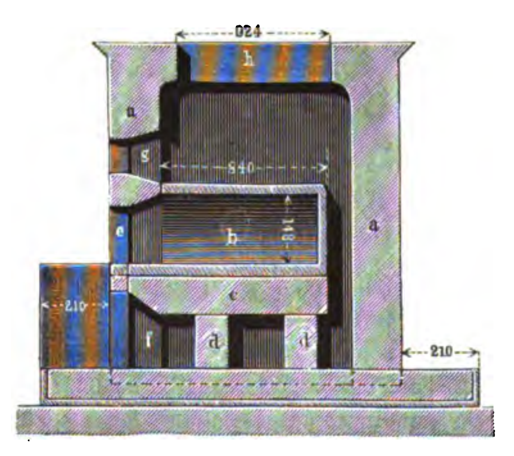


Fig. 26. — Fourneau à moufles mobile (Silésie supérieure).

Dans la Silésie supérieure, on emploie des fourneaux qui sont construits avec des ***plaques d'argile*** et chauffés au ***coke;*** un pareil fourneau est représenté par la figure 26; *a*, *a* sont quatre plaques d'argile réfractaire adaptées dans une rainure de la plaque de fond; *b* est le moufle, qui repose sur les briques *c*, appuyées elles-

mêmes sur les supports *d*, *d*; *e* est l'ouverture du moufle, *f* la porte de chauffe, *g* un registre, *h* le gueulard.

Les figures 27 et 28 représentent le ***fourneau à moufles*** chauffé au ***coke*** employé à la Monnaie de Paris. *a*, *a* sont les moufles, qui s'appuient en avant sur la maçonnerie et en arrière sur les supports *b*; *c* est une plaque d'argile ou mentonnière cerclée de fer; *d* sont les portes qui servent à fermer l'ouverture des moufles; *f*

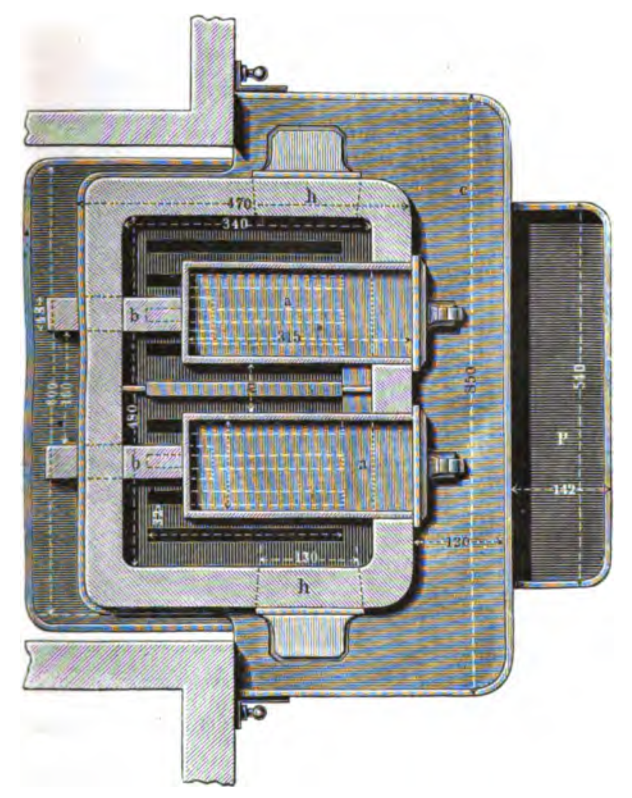


Fig. 27. — Fourneau à moufles fixe de la Monnaie de Paris; plan.

est la grille, *g* le dôme, *h h* les portes de chauffe, placées latéralement au-dessus de la grille; *i* est le cendrier avec sa porte *k*, *l* l'ouverture de charge, qui est fermée par la porte à charnière *m* et à l'aide de laquelle on règle, en la fermant ou l'ouvrant, la température du fourneau. Pour rendre plus commode la manœuvre de la porte *m*, celle-ci est munie de deux saillies *n*, sur lesquelles sont fixées les tiges *o*, *o*, qui permettent de l'ouvrir ou de la fermer aussi

bien en arrière qu'en avant du fourneau; la tige antérieure est pourvue d'un guide, à l'aide duquel on la maintient dans la position que l'on désire, et du côté qui regarde le fourneau elle est couverte par un écran, afin de protéger contre la chaleur la main qui la

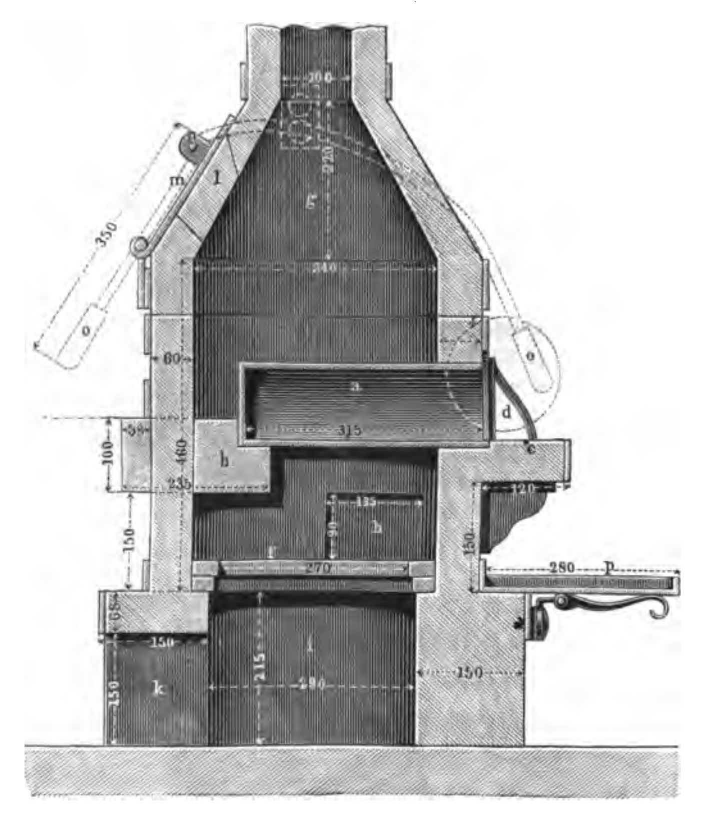


Fig. 28. — Fourneau à moufles fixe de la Monnaie de Paris; coupe verticale.

saisit; *p* est une tablette pour placer les coupelles avant leur introduction dans les moufles.

Les figures 29, 30 et 31 représentent un fourneau à moufles pour *chauffage à la houille* [1], tel qu'il est employé dans l'usine de Pribram; sa construction est essentiellement la même que celle du fourneau de *Plattner*, à Freiberg; seulement, à Pribram, la porte de chauffe est placée en arrière, ce qui permet de tenir plus propre le devant du fourneau. A est le moufle, B la grille, C la porte de

[1] *Rittinger's Erfahrungen*, 1857, p. 30.

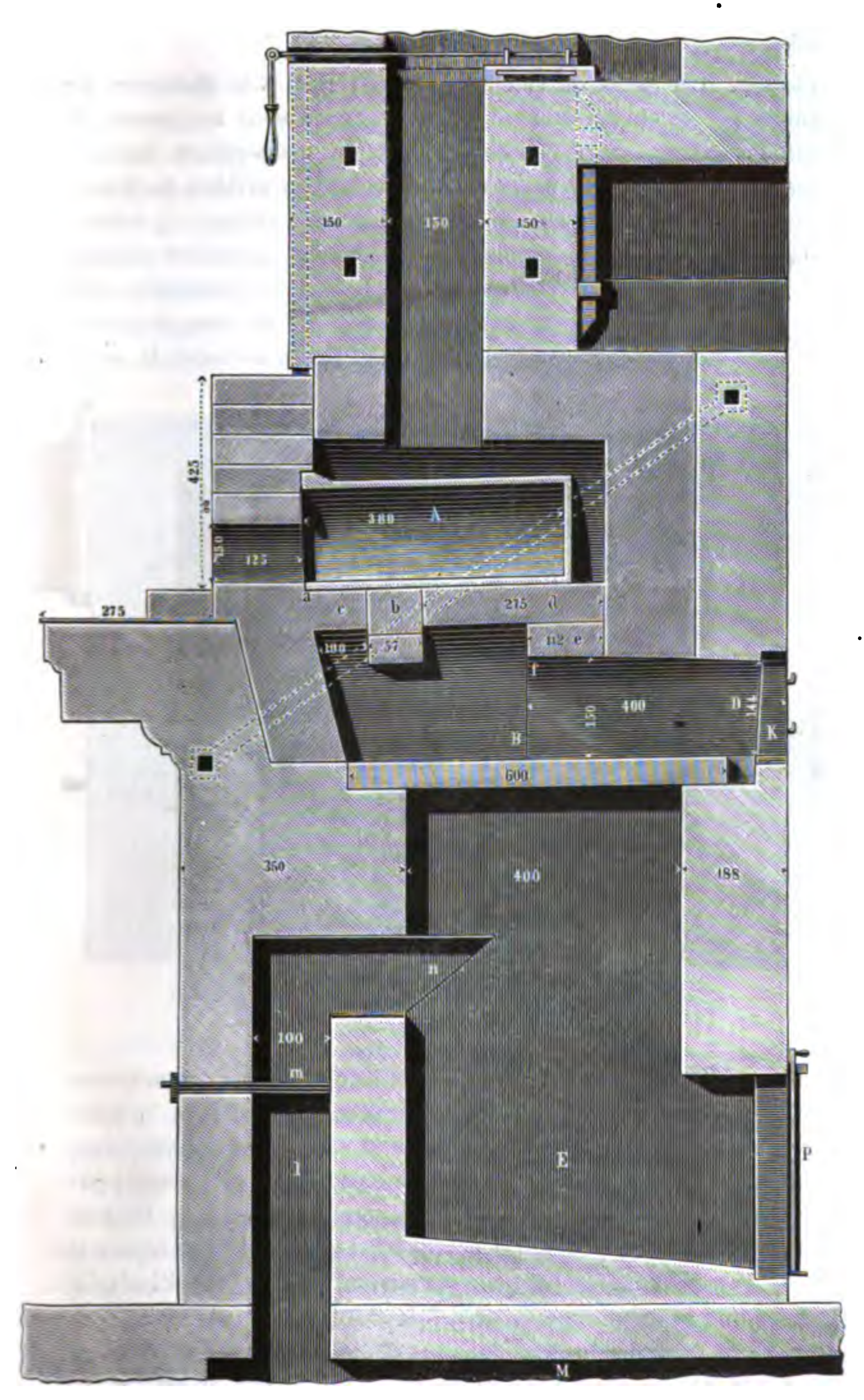


Fig. 29. — Fourneau à moufles fixe à la houille (Pribram); coupe verticale.

chauffe, D le foyer ou chauffe, E le cendrier, F la cheminée. Le fourneau est en maçonnerie ordinaire; seulement les parties intérieures, qui sont exposées à une haute température, sont en matière réfractaire. Le moufle, qui est relevé en arrière de 18 millimètres environ, repose en avant dans une rainure *a*, creusée dans les briques de la maçonnerie, et sa moitié antérieure s'appuie sur le support en briques réfractaires *b*, dont les extrémités sont prises dans les parois latérales, ainsi que sur les trois briques *c* fixées entre le support *b* et la paroi antérieure inclinée; la partie

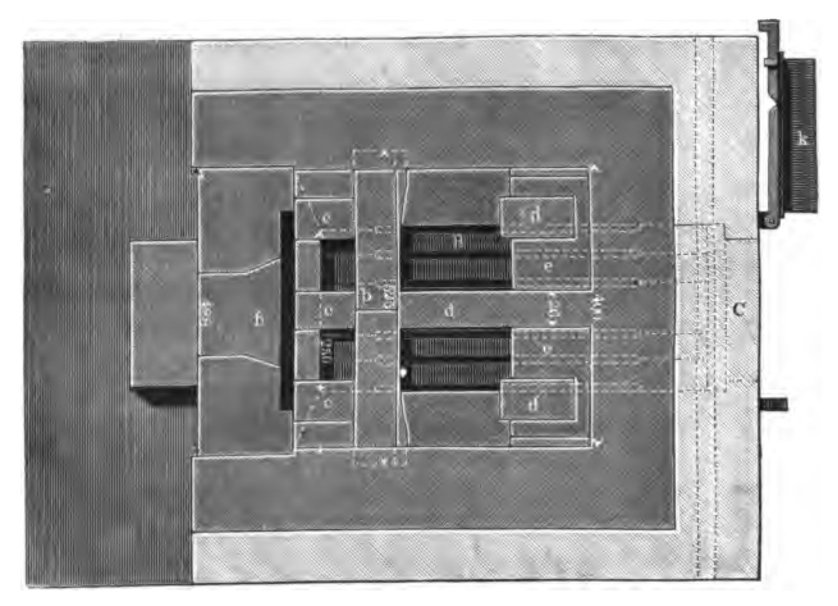


Fig. 30. — Fourneau à moufles fixe (Pribram); plan.

postérieure est soutenue par les trois briques *d*, dont la moyenne est la plus longue et soutient le support *b* du côté de la paroi postérieure. Ces briques reposent sur la plaque réfractaire *c* s'appuyant par ses extrémités sur les massifs *b*, *b*, qui sont formés par le prolongement des parois latérales perpendiculaires de l'entrée de la chauffe jusque sous les plaques *e*. La distance qui sépare le moufle de la voûte qui l'entoure est partout égale à 50 millimètres, et lorsque le moufle est en place on mure le côté antérieur *g* de la chauffe avec des briques enduites d'une bouillie d'argile claire, de façon que l'orifice du moufle reste seul ouvert, et cet orifice

est fermé au moyen d'une brique lorsque c'est nécessaire; c'est par ce mur mobile, préalablement défait, que l'on change le moufle, les supports et les briques de soutien, lorsque c'est nécessaire. Pour rendre plus facile le changement du support *b*, on le fait de deux pièces qui sont prises de chaque côté dans les parois latérales de la chauffe, et afin de mieux le protéger contre l'action du feu ainsi que les briques de soutien, et en outre afin d'empêcher que le fond du moufle n'y adhère par fusion, ces différentes pièces sont enduites avec une bouillie épaisse d'argile réfractaire et de



Fig. 31. — Fourneau à moufles fixe (Pribram); coupe transversale du moufle et du foyer.

cendre d'os; les inégalités sont ainsi aplanies, et le moufle est partout bien appuyé.

La grille, disposée parallèlement au moufle, se compose de barreaux en fonte de 60 centimètres de longueur, dont les têtes, longues de 10 centimètres, reposent sur la maçonnerie du cendrier, et, afin qu'elles puissent se dilater sans rencontrer d'obstacle, on a ménagé un espace libre du côté de leur extrémité qui regarde la porte de chauffe. Les barreaux ont une largeur de 14 millimètres et une épaisseur de 38; la somme des espaces libres qui séparent les

barreaux de la grille est égale au quart de la surface totale de celle-ci.

La porte du foyer K, en tôle forte, est garnie du côté de sa face interne avec des matières réfractaires, maintenues par un rebord également en tôle, rivé sur la porte; de même, le tiroir de la cheminée F est formé d'une plaque d'argile réfractaire entourée d'un cadre en fer, que l'on peut, au moyen d'un tirant, manœuvrer suivant les besoins. Le tirant lui-même glisse dans une douille en tôle qui traverse la paroi antérieure de la cheminée. L'axe de celle-ci se trouve au-dessus du moufle.

L'air nécessaire à la combustion pénètre par le carneau *l* dans le cendrier; ce carneau communique avec le canal commun M qui se trouve sous le sol du laboratoire, et l'afflux de l'air est réglé au moyen du registre *m*. Dans l'ouverture supérieure du carneau *l* est adapté un tuyau en tôle *n*, coupé obliquement, qui empêche la cendre d'y tomber; le tiroir *p*, dont est munie la porte du cendrier, sert simplement pour enlever la cendre, et on ne l'ouvre que lorsque cette opération est nécessaire. La cheminée principale, dans laquelle viennent déboucher les petites cheminées qui se trouvent au-dessus de chaque fourneau, est munie d'une soupape, qui sert également pour régler le tirage.

L'allumage se fait avec du bois, et, lorsque celui-ci brûle avec une flamme claire, on charge de la houille; au bout d'une heure, le moufle a acquis la température nécessaire pour la coupellation. Les moufles peuvent soutenir plus de cent feux, et ils n'ont pas d'yeux, parce que le tirage très fort qui existe dans le fourneau pourrait être nuisible pour les échantillons contenus dans le moufle. Fréquemment, les moufles ne sont pas fermés par des portes, mais à l'aide d'une brique en terre réfractaire (fig. 32), munie dans son milieu d'une ouverture, dans laquelle s'adapte un bouchon percé *a* fait avec la même matière; ce bouchon peut être enlevé seul ou avec la brique, au moyen d'une tige de fer pointue *b*, fixée dans un manche.

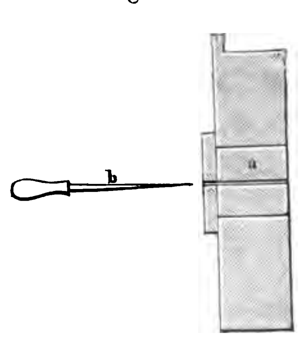


Fig. 32. — Brique pour fermer les moufles.

Un *fourneau à moufles pour chauffage au gaz,* imaginé par

Perrot, est représenté par la figure 33. A est le fourneau reposant sur quatre pieds, *a* le moufle, *b* la porte de celui-ci, *c* une enveloppe en terre réfractaire entourant le moufle et dont la partie postérieure est munie de l'ouverture *d*, par laquelle pénètre la flamme du gaz, qui s'échappe ensuite par *i* et *k*, pour se rendre dans le tuyau en tôle *l* servant de cheminée. B est un bec de *Bunsen* et *o* un tube à gaz par lequel le gaz pénètre en *p* pour passer de là par de petits trous dans les tubes *q* et *r*; *s* est un registre pour régler les tiroirs

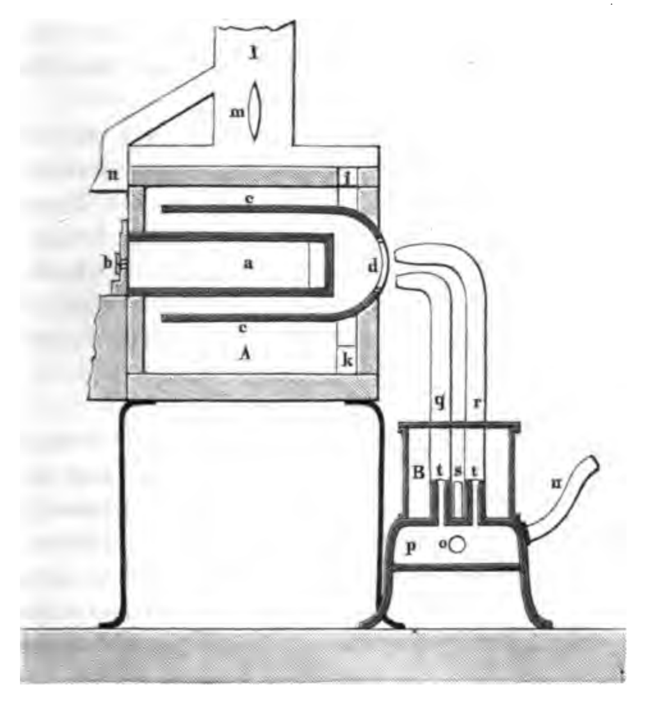


Fig. 33. — Fourneau à moufles de Perrot.

t des entrées d'air; le tube *u* conduit à un manomètre qui y est adapté et à deux compteurs.

Pour se servir de l'appareil, on ouvre d'abord le robinet à gaz postérieur entièrement, et l'antérieur suffisamment pour que le manomètre accuse une pression de 15 à 20 millimètres; on ouvre le tiroir *t* de façon à obtenir une flamme bleue, et l'on approche le brûleur à 2 ou 3 centimètres de l'ouverture *d*, puis on règle le tirage à l'aide de la clef *m*. Au bout de douze minutes, le moufle est suf-

fisamment chaud pour la coupellation; pour obtenir cette température on ne consomme par heure que 0 m. c. 7 de gaz et seulement 0 m. c. 5 lorsque le fourneau est suffisamment chaud, parce qu'on travaille sous une faible pression, et l'on ferme d'une quantité correspondante à cette consommation les robinets à gaz et à air, ainsi que la clef de la cheminée. En plaçant convenablement les tubes *q* et *r*, on peut éviter complètement qu'il y ait des parties froides dans le moufle; de même, on peut arriver à chauffer différemment les diverses parties du moufle. Pour obtenir un chauffage uniforme de ce dernier, il faut veiller à ce que la pression accusée par le manomètre demeure invariable; le moufle doit être placé aussi concentriquement que possible dans l'enveloppe *c*.

Avec ce fourneau à gaz, on peut travailler très proprement; la température peut être réglée à volonté et élevée ou abaissée avec la plus grande facilité ; le fourneau n'exige que peu d'espace pour son installation et peu de réparations ; on n'a pas besoin de surveiller ou d'entretenir le combustible, les frais de chauffage sont peu élevés, et l'usure du moufle est très faible. *n* est une hotte pour conduire dans la cheminée les vapeurs sortant du moufle.

Fourneaux à vent.

Les fourneaux à vent (fourneau à air, fourneau à courant d'air naturel) se composent d'une grille sur laquelle sont placés les creusets et brûle le combustible entourant ces derniers, du cendrier situé au-dessous et muni d'un registre pour l'afflux de l'air, et enfin de la cuve établie au-dessus de la grille. Au-dessus de la cuve se trouve un dôme avec une porte ou bien une porte dans la paroi antérieure de la cheminée, par laquelle on introduit les creusets ; cette porte est recouverte intérieurement d'une couche d'argile ou garnie de briques. La cheminée se trouve immédiatement au-dessus de la cuve, — *fourneaux à vent à un axe*, — ou bien sur le côté, et dans ce cas un renard la fait communiquer avec la cuve, — *fourneaux à vent à deux axes.*

Les fourneaux à vent peuvent aussi être fixes ou mobiles ; ceux dans lesquels on doit produire de très hautes températures sont fixes et établis au-dessous d'une haute cheminée, qui aspire les gaz de la combustion.

Comme combustible, on emploie du charbon de bois ou du coke, mais on peut aussi se servir de combustibles naturels.

La cuve des fourneaux à vent est revêtue intérieurement de briques réfractaires, et le renard ainsi que la partie inférieure de la cheminée sont aussi construits avec des matières semblables. La surface libre de la grille doit être plus grande lorsqu'on se sert de coke que lorsque emploie de la houille; les barreaux doivent être mobiles et avoir un peu de jeu suivant leur longueur, afin qu'ils puissent se dilater librement et que l'on puisse changer facilement les barreaux détériorés. Les fourneaux fixes sont armés de pièces de fer ou ancres qui en assurent la solidité, et, pour régler la température, ils sont munis d'une soupape sur la cheminée ou d'un tiroir dans la porte du cendrier ou dans le canal qui amène l'air extérieur; de l'air est aussi injecté sous la grille. Plus la température à produire doit être élevée et plus le combustible est dense, plus la cheminée doit être élevée; pour les hautes températures, elle doit avoir une hauteur de 12 mètres; pour produire des températures plus basses, des cheminées hautes de 2 à 3 mètres sont suffisantes, et souvent les fours mobiles n'ont pas de cheminée. La largeur de la cheminée est généralement égale au quart ou à la moitié de celle du foyer, dont les dimensions sont en rapport avec le nombre des vases qu'il doit recevoir et la grandeur de ceux-ci.

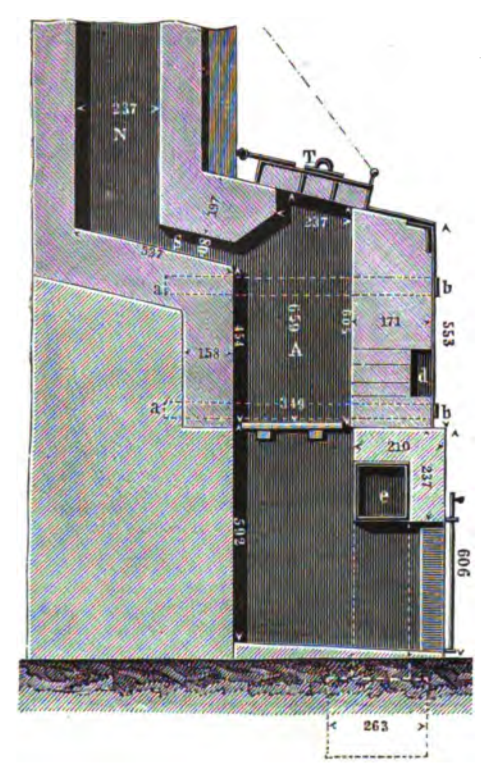


Fig. 34. — Fourneau à vent à deux axes (Pribram); coupe verticale.

Les deux fourneaux à vent suivants, qui se trouvent dans le labo-

ratoire de la fonderie de Pribram, peuvent être cités comme exemples de dispositifs bien construits [1].

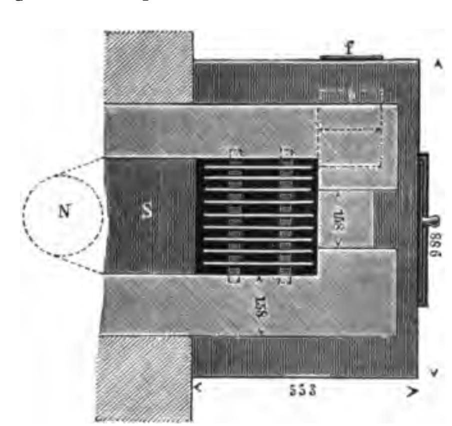


Fig. 35. — Fourneau à vent à deux axes (Pribram); plan.

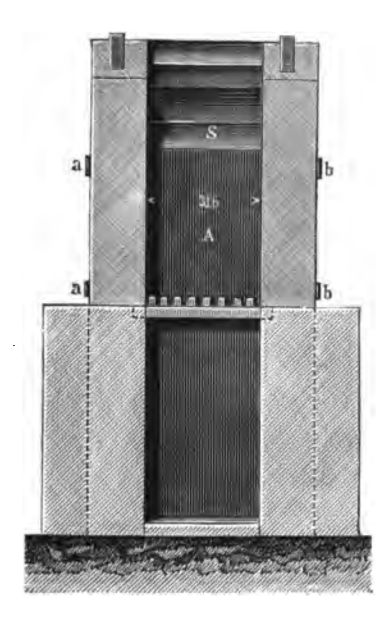


Fig. 36. — Fourneau à vent à deux axes (Pribram); coupe transversale.

Les figures 34, 35 et 36 représentent un *fourneau à vent à deux axes* dont le cendrier et le foyer sont libres de trois côtés. La maçonnerie qui forme le foyer A est traversée par des tiges de fer *ab* qui sont fixées dans le mur du laboratoire et en assurent la solidité; le renard S fait communiquer le foyer avec la cheminée N. L'ouverture de charge T est fermée à l'aide d'un couvercle en tôle garnie d'argile réfractaire, que l'on peut soulever ou abaisser facilement au moyen d'une chaîne et d'un contrepoids. Dans la partie antérieure se trouve une ouverture *d*, par laquelle on peut, même pendant la fusion, retirer les creusets du feu et qui est habituellement bouchée avec des briques. La grille peut recevoir huit creusets; elle se compose de barreaux en fer mobiles reposant sur deux traverses fixées dans la maçonnerie; *e* est un évent s'ouvrant dans le cendrier et muni du registre *f*. La cuve a une hauteur de 454 millimètres, et ses deux autres dimensions sont égales à 316 et à 349 millimètres; la largeur de l'ouverture

[1] *Rittinger's Erfahrungen*, 1857, p. 30.

de charge est de 237 millimètres; enfin, la hauteur du renard est de 80 millimètres et le diamètre intérieur de la cheminée de 237 millimètres. La grille se trouve à 529 millimètres du fond du cendrier, et l'évent a une section carrée de 132 millimètres de côté.

Les figures 37, 38 et 39 représentent un *fourneau à vent à un axe* qui est établi dans le mur du laboratoire et est fermé par une

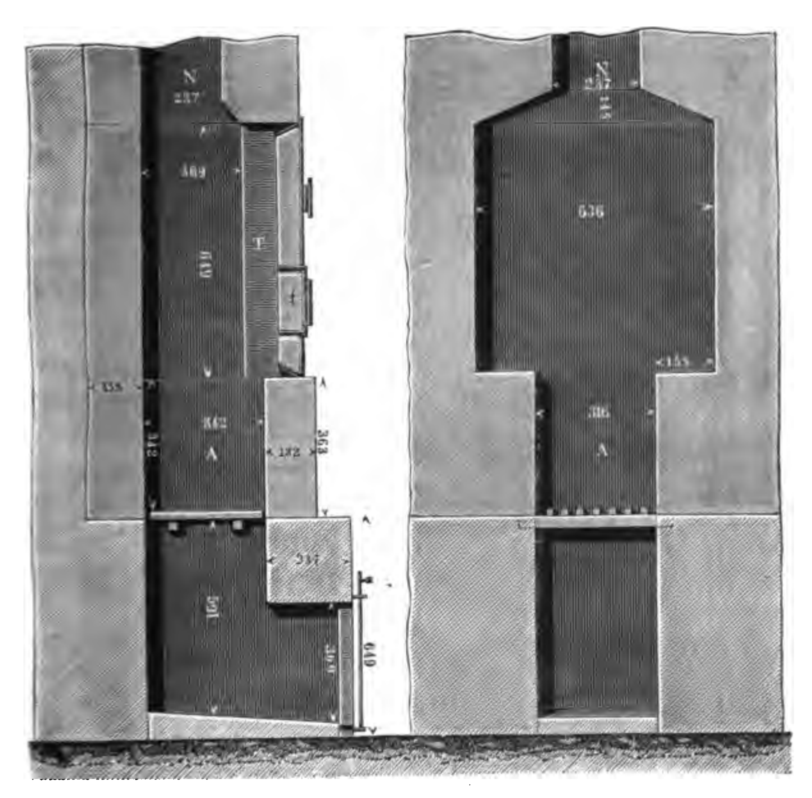


Fig. 37. Fig. 38.
Fourneau à vent à un axe; coupes verticales.

porte T en fer revêtue en dedans de briques réfractaires; dans cette porte s'en trouve une plus petite *t*, qui sert pour ajouter du charbon. La cuve a 342 millimètres de hauteur et ses deux autres dimensions sont de 342 et 316 millimètres; à sa partie supérieure, elle a 369 millimètres de largeur et 636 de longueur. Les deux fours qui viennent d'être décrits ont une cheminée de 12 mètres de hauteur avec une soupape, dont le tirant se trouve à la portée de la main devant le four.

Les figures 40 et 41 représentent un ***fourneau à vent sans cheminée*** pour chauffage au ***charbon de bois***, qui est employé dans le laboratoire de l'Académie des mines de Pribram. *a* est la grille, *b* le cendrier fermé par douze tiroirs *c* distribués uniformément sur son pourtour; ces tiroirs peuvent, suivant les besoins, être plus ou moins relevés et fixés à la hauteur que l'on désire à l'aide d'un écrou à oreilles *d*. Le fourneau repose sur quatre pieds à roulettes, et il est muni de vingt ouvertures *e*, que l'on peut fermer avec des bouchons en tôle garnie de matières réfractaires; ces ouvertures servent lorsqu'on veut mettre dans le fourneau des cornues ou des tubes. Le dôme (non indiquée dans la figure) est muni d'une ouverture fermée avec une porte, que l'on ouvre pour introduire du combustible lorsqu'il ne doit pas être maintenu complètement plein. *g* est un tiroir qui, après avoir été enlevé, permet en cas de besoin de placer des tubes les uns au-dessus des autres ou d'introduire un petit moufle. Le fourneau est en tôle revêtue intérieurement de briques réfractaires, et les barreaux ont un jeu suffisant pour pouvoir être facilement enlevés.

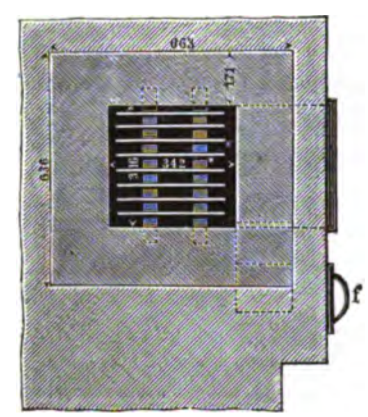


Fig. 39. — Fourneau à vent à un axe; plan.

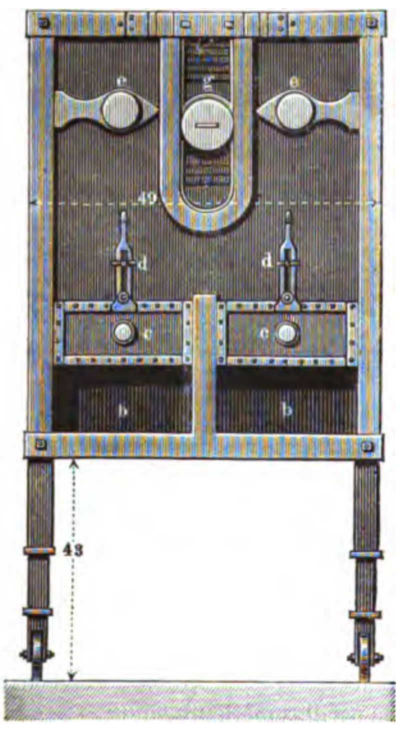


Fig. 40. — Fourneau à vent en tôle sans cheminée (Pribram).

La figure 42 représente un petit fourneau à vent analogue au

précédent. On peut donner aux fourneaux de ce genre des dimensions assez petites pour que l'on puisse les placer sur une table dans une soucoupe en tôle. Le fourneau est cylindrique; son manteau en tôle est revêtu intérieurement de matières réfractaires et il possède également un dôme avec une cheminée. Les petites portes

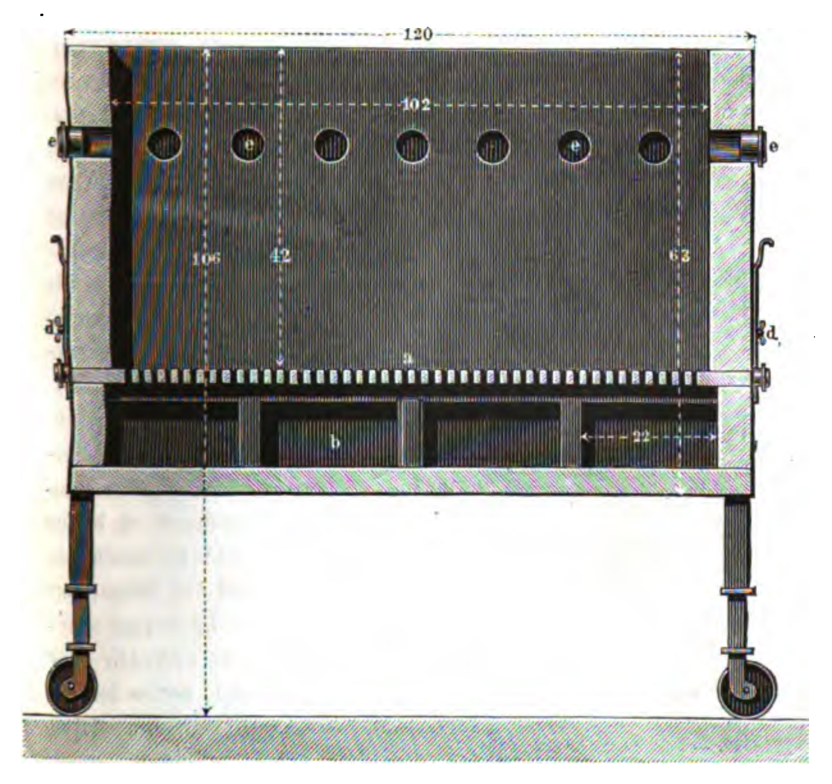


Fig. 41. — Fourneau à vent en tôle sans cheminée (Pribram); coupe longitudinale.

a servent pour placer le col des cornues; *b* est la porte du cendrier, *c* la porte du foyer et *d* la porte pour ajouter du charbon.

Les creusets ou les tutes sont posés sur des supports, auxquels on les fixe avec de l'argile réfractaire gâchée en consistance pâteuse. Ces supports ou *fromages* ont un double but : les vases placés dessus ne se fendent pas aussi facilement, parce que leur pied n'est pas touché immédiatement par l'air atmosphérique froid arrivant sous la grille, pendant que leur partie supérieure est fortement chauffée; en outre, ils se trouvent plus haut et plus dans

la zone de combustion complète du charbon, et par suite dans la partie où il se dégage le plus de chaleur. On laisse toujours entre les creusets ou les tutes une distance suffisante pour pouvoir mettre facilement du charbon dans les intervalles et chauffer uniformément les vases sur toute leur périphérie. Le charbon ne doit pas être en morceaux trop petits, qui se tassent fortement et empêchent la combustion d'être vive (formation d'acide carbonique); ordinairement, on allume le charbon par la partie supérieure, en remplissant d'abord la cuve avec du charbon non allumé et plaçant par dessus des charbons incandescents; on ouvre peu à peu les registres et on ne met du charbon frais que lorsque le feu s'est propagé jusqu'à la grille. Qnand on allume par en bas, on met du charbon rouge sur la grille entre les creusets, puis on remplit le fourneau avec une quantité suffisante de charbons non allumés, et, lorsque le feu est pris, on ajoute du combustible frais, à mesure que les charbons se consument. Le temps de la fusion ne commence jamais qu'au moment où le feu s'est propagé dans toute la couche de charbon, que celui-ci ait été allumé par en haut ou par en bas. La fusion achevée, on laisse le creuset refroidir dans le fourneau, ou bien on le retire lorsque le charbon s'est suffisamment affaissé pour que l'on puisse le saisir avec la pince, et ensuite on le frappe plusieurs fois avec précaution, afin de favoriser la séparation de la masse fondue qu'il renferme.



Fig. 42. — Petit fourneau à vent en tôle.

Les fourneaux à vent fixes servent généralement pour effectuer des essais de fer et d'étain; les fourneaux mobiles sont employés pour les essais de plomb et de cuivre, pour les distillations et les sublimations.

Les figures 43, 44 et 45 représentent un *fourneau à vent* (*fourneau à creusets*) *pour chauffage à la houille* [1]. Il offre une dispo-

[1] *Rittinger's Erfahrungen*, 1858, p. 30.

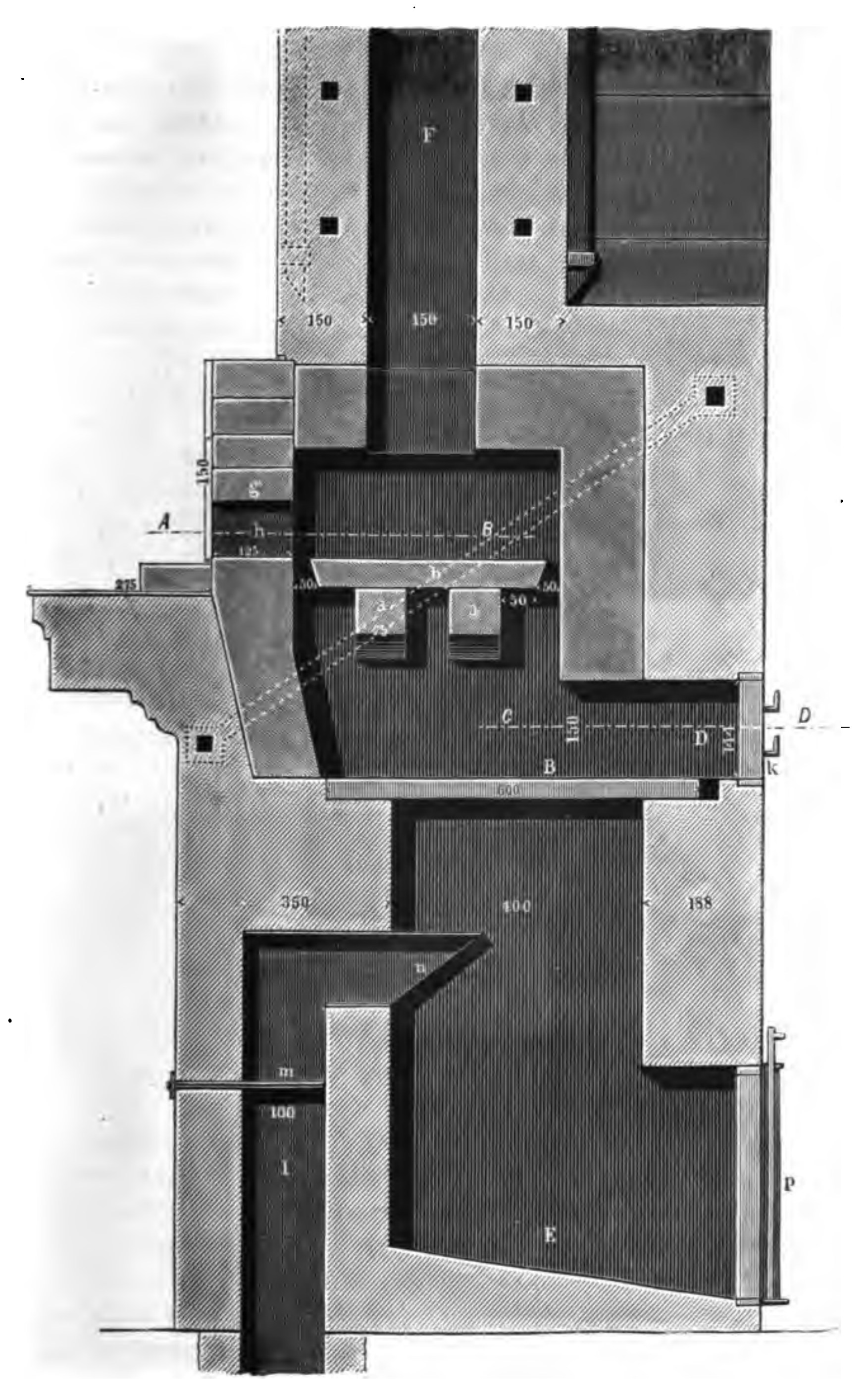


Fig. 43. — Fourneau à vent pour chauffage à la houille; coupe verticale.

sition analogue à celle du fourneau à moufles pour le même mode de chauffage, qui a été décrit précédemment, et il diffère de ce dernier, en ce que, sur les deux supports en briques *a* qui se trouvent dans le foyer, trois plaques en terre réfractaire *b* sont placées de façon que la flamme, passant dans les intervalles qu'elles laissent entre elles et entre les plaques et les parois latérales, arrive dans l'espace où se trouvent les creusets, qui peuvent être introduits dans le fourneau au nombre de 30 à 48 suivant leur grandeur. Les autres

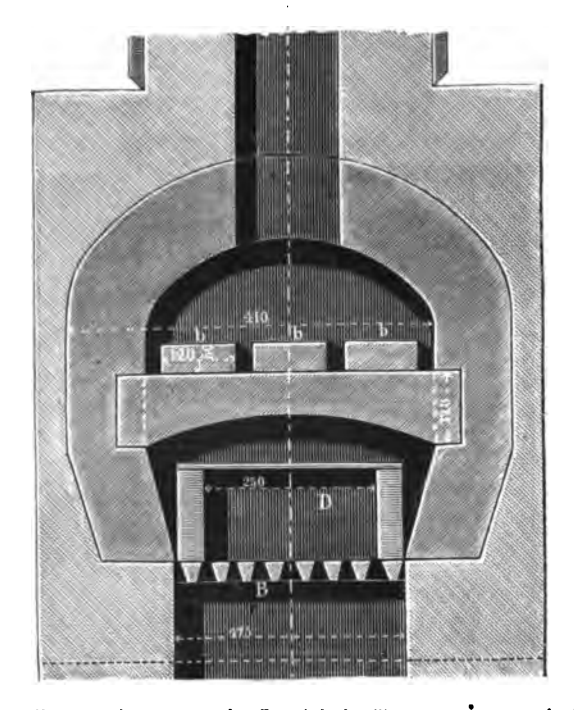


Fig. 44. — Fourneau à vent pour chauffage à la houille ; coupe transversale du foyer.

parties sont indiquées par les mêmes lettres que dans le fourneau à moufles ; l'air est introduit et la température est réglée de la même manière que dans celui-ci ; mais ces fourneaux offrent sur les fourneaux à vent avec chauffage au charbon de bois cet avantage que l'on peut, quand on le désire, retirer les creusets et les remplacer immédiatement par d'autres ; de cette façon, on réalise une économie de combustible et l'on peut travailler plus rapidement, c'est-à-dire effectuer plus d'essais dans le même temps.

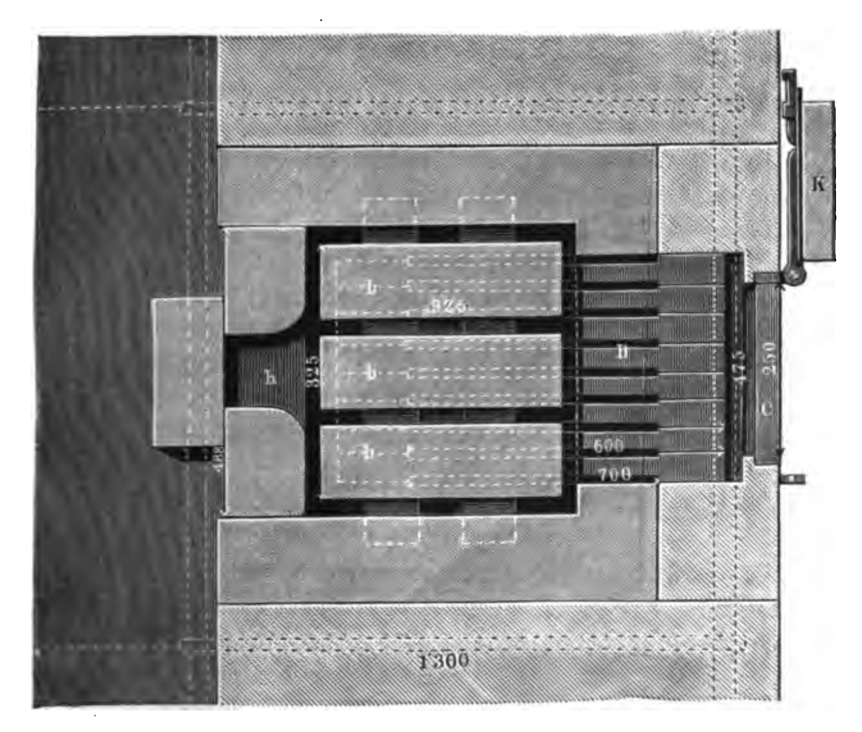


Fig. 45. — Fourneau à vent pour chauffage à la houille; plan au niveau du foyer.

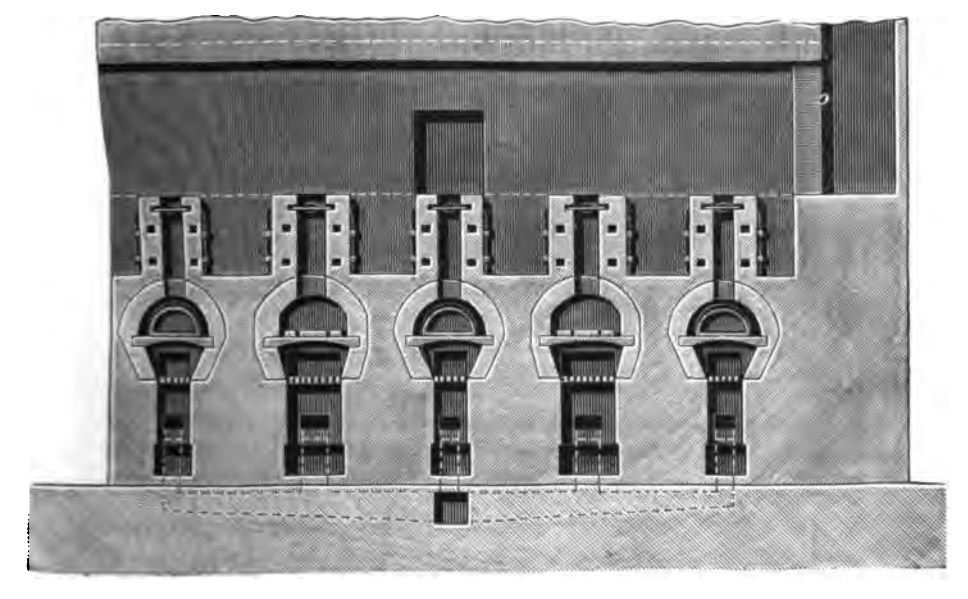


Fig. 46. — Fourneaux à moufles et à vent établis dans le même massif.

Trois des fourneaux à moufles décrits précédemment et deux fourneaux à vent (fourneaux à creusets) sont établis dans un massif, comme le montre la figure 46; devant les fourneaux, à 1 m. 75 de hauteur au-dessus du sol du laboratoire, se trouve une tablette recouverte de plaques de tôle, sur laquelle on dépose les vases avant de les introduire dans le fourneau ou après qu'on les en a retirés. Les parois antérieure et postérieure du fourneau sont reliées entre elles par des pièces de fer ou ancres qui en assurent la solidité; sur la face postérieure se trouve une porte par laquelle on peut pénétrer dans le manteau, afin d'effectuer des réparations et enlever les cendres entraînées, lorsque cela devient nécessaire.

Fourneaux à soufflet (fourneaux à courants d'air forcé).

Ce sont de petits fourneaux à cuve dans lesquels la température peut, par de l'air poussé à l'aide d'un soufflet, être élevée assez haut pour réduire le fer et l'étain et même pour fondre le platine dans des vases suffisamment réfractaires. Comme ces fourneaux ne sont pas très grands, on ne peut y placer qu'un seul creuset, ou plusieurs si ces vases sont petits. Le combustible est employé en morceaux gros comme des noix ou des œufs; c'est ordinairement du coke, parce que, ce dernier étant plus dense, l'acide carbonique formé est réduit moins facilement en oxyde de carbone. Ces fourneaux sont ordinairement mobiles, mais il y en a aussi de fixes; les premiers sont plus commodes, parce qu'ils prennent moins de place, et, lorsqu'on ne s'en sert pas, on peut les placer dans un endroit où ils ne gênent pas.



Fig. 47. — Fourneau à soufflet de Deville.

La figure 47 représente le fourneau à soufflet de *Deville*. Le cylindre en tôle *a*, garni intérieurement de terre réfractaire, est posé sur une chaudière en fonte *d*, recouverte d'une plaque en fer percée de trous *c*. La chaudière elle-même s'appuie sur une couronne

supportée par quatre pieds et est munie d'un ajutage *b*, qu'à l'aide d'un tuyau on met en communication avec un soufflet. Dans un pareil fourneau on obtient des températures auxquelles fondent les creusets en terre réfractaire, de sorte qu'on est obligé de se servir de creusets en chaux, en magnésite ou en alumine.

Ch. Welch[1] a apporté au fourneau de *Deville* la modification suivante : il a muni la plaque en fer qui forme son fond d'un tronc de cône *a* (fig. 48), percé de quatre trous *b*, de 15 millimètres de diamètre, qui servent pour refroidir le support du creuset (le fromage) et dont l'un se trouve sur la face supérieure et les trois autres sur les côtés. La plaque A a douze trous circulaires *c* de 5 millimètres de diamètre, qui sont percés de façon que leurs axes se rencontrent à environ 18 centimètres de la surface de la plaque, ce qui augmente beaucoup la puissance du fourneau de *Deville*. Comme fromage, on emploie un creuset d'environ 45 millimètres de hauteur renversé sur le tronc de cône *a* et sur lequel on pose le creuset de fusion; à partir du moment où le feu est allumé, on peut en vingt minutes amener à fusion complète 120 grammes de fer doux. Comme combustible, on se sert de morceaux de coke de 1 à 2 centimètres de diamètre.

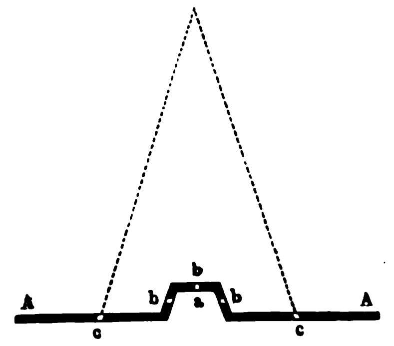


Fig. 48. — Plaque de fond pour le fourneau de Deville.

La figure 49 montre la disposition d'un fourneau à soufflet dû à *Sefström*. Un cylindre en tôle *a*, fermé par en bas, ouvert par en haut et muni intérieurement d'un revêtement réfractaire et sur sa périphérie de six à huit tuyères x, est placé au centre d'un autre cylindre plus grand également en tôle, à la partie inférieure duquel

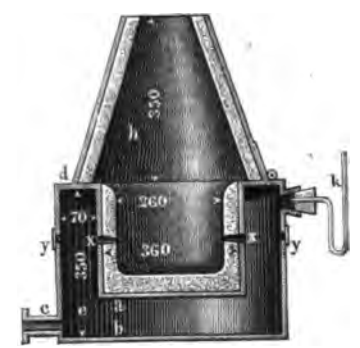


Fig. 49. — Fourneau à soufflet de Sefström.

[1] *Dingler's Journal*, t. CXXIX, p. 159.

se trouve un ajutage *c*, destiné à le mettre en communication avec un soufflet. Les deux cylindres sont réunis supérieurement l'un à l'autre au moyen d'une couronne *d* en tôle rivée, et de cette façon l'espace compris entre les cylindres se trouve fermé. Cet appareil est placé sur un support avec pieds à roulettes, afin que l'on puisse le mouvoir plus facilement, et ordinairement il est muni d'un chapeau *h*, mobile sur une charnière, qui permet d'élever la colonne de charbon. Vis-à-vis des tuyères sont pratiquées dans le cylindre extérieur des ouvertures *y*, dans lesquelles sont mastiqués de petits disques de verre, pour observer la combustion au niveau des tuyères; en outre, le cylindre extérieur porte vers sa partie supérieure un petit ajutage destiné à recevoir un manomètre *k*.

Pour mettre le fourneau en activité, on commence par chauffer le revêtement réfractaire, afin de bien le dessécher, puis on met les creusets en place, et l'on fait communiquer le fourneau avec un soufflet (généralement un soufflet de cuir ordinaire avec réservoir à air, comme celui des forges); l'air entre par l'ajutage *c* dans l'espace *e*, compris entre les deux cylindres, et par les tuyères *x* il pénètre dans le cylindre intérieur *a*, qui est revêtu d'argile réfractaire jusqu'au bord des tuyères et dans lequel se trouvent les creusets.

Les creusets sont placés dans le fourneau de façon que le point le plus bas de leur cavité, dans lequel doit se réunir sous forme d'un bouton le métal réduit, se trouve vis-à-vis des tuyères, parce que c'est là que règne la plus haute température; si le fourneau doit recevoir plusieurs creusets, on en place un devant chaque tuyère sur un support convenable et à 5 centimètres environ de la paroi du fourneau, de manière qu'entre celle-ci et le creuset il se trouve toujours des charbons, et que le courant d'air ne frappe pas directement ce dernier. Le charbon employé pour le chauffage doit autant que possible être en morceaux de même grosseur; il doit être exempt de poussière et de fraisil; des morceaux de 3 à 4 centimètres de côté sont les plus convenables. L'allumage se fait par en bas, et au commencement on ne tire que très peu le soufflet, et l'on n'augmente l'intensité du vent que lorsque la flamme a traversé toute la masse du charbon. Les creusets peuvent être retirés dès que les charbons se sont affaissés ou bien après le refroidissement du fourneau.

Fourneaux à distillation.

Les fourneaux à distillation véritables ne sont employés que lorsqu'on a à faire de nombreux essais par distillation; comme on l'a déjà dit, les fourneaux à moufles et à vent peuvent être facilement disposés pour les essais de ce genre.

A Idria, dans la Carniole, on emploie pour les essais de mercure le fourneau qui est représenté par la figure 50; *a* est la sole, *b* la grille, *c* le cendrier, *d* le conduit d'air, *e* une voûte en fer, qui peut être soulevée au moyen d'une chaîne et d'un treuil; *f*, *f* sont les ouvertures livrant passage au col des cornues; *g* est le renard et *h* la cheminée.

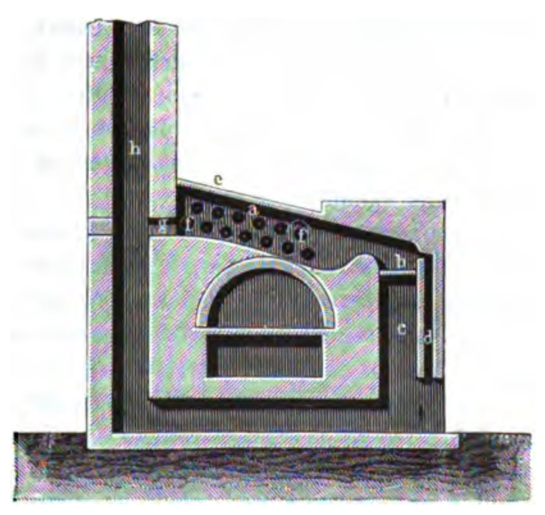


Fig. 50. — Fourneau à distillation, d'Idria.

Des vases employés pour les essais par voie sèche.

Les vases employés pour les essais par voie sèche sont en argile, en cendre d'os ou de bois, en charbon, en fer, en chaux ou en alumine; ils ont, la plupart, des noms particuliers : ainsi les vases en argile bas et plats en forme de jatte sont appelés *têts*; ceux qui sont plus hauts sont nommés *creusets*, et les creusets avec pied sont désignés sous le nom de *tutes*. On nomme *coupelles* les vases en cendre d'os ou de bois.

Les matières avec lesquelles sont faits les vases d'essai doivent avoir des qualités particulières, dont les plus importantes sont généralement une certaine résistance au feu et à la corrosion.

Les *vases en argile* doivent présenter les qualités suivantes :

1° Ils doivent être assez *résistants au feu* pour qu'à la tempéra-

ture à laquelle ils sont exposés ils ne se ramollissent pas et conservent leur forme.

2° Ils doivent résister suffisamment à l'action *corrosive* des matières fondues qu'ils renferment.

3° Ils doivent être suffisamment *compactes*.

4° La chaleur ne doit pas les faire fendre, et dans beaucoup de cas ils doivent pouvoir, sans en éprouver de dommage, supporter des changements rapides de température.

Essai des vases en argile. — Il faut, au moyen des expériences suivantes, s'assurer si ces vases présentent les qualités qui viennent d'être indiquées :

1° Pour éprouver leur *résistance à la corrosion* et leur *compacité*, on y fond de la litharge ; l'argile avec laquelle un vase est fait est d'autant meilleure que celui-ci supporte un plus grand nombre de fusions. L'essai de la compacité des vases avec le sulfure de fer donne des résultats plus exacts, parce que ce dernier est sans action chimique sur l'argile ; cependant un vase dans lequel de la litharge peut être fondue sans inconvénient est toujours suffisamment compacte. Un vase résiste d'autant moins à la corrosion que l'argile qui le forme renferme plus de silice et que sa pâte est plus poreuse.

2° Si l'on introduit les vases froids dans un fourneau fortement chauffé, si on les laisse devenir rouges, puis si on les retire et si on les expose à un courant d'air froid ou au vent froid d'un soufflet, puis si on les retourne dans le fourneau et si ces épreuves restent sans influence sur les parois extérieure et intérieure des vases, ceux-ci supportent bien les *changements de température*, et, pour s'assurer de l'exactitude de l'expérience, on fond de la lithage dans les mêmes vases : on reconnaît alors s'il s'est produit de petites fissures à la présence de filaments vitreux et brillants à la surface extérieure des vases.

Essai de l'argile au point de vue de sa résistance au feu. — Le métallurgiste a fréquemment à faire cet essai, et c'est pour cela que nous en parlons ici. Lorsque l'analyse chimique ne donne pas d'indications suffisantes sur le degré de résistance au feu d'une argile, on peut être renseigné sur ce point à l'aide des deux méthodes empiriques que nous allons décrire.

La méthode de *Bischof* [1] est basée sur l'observation suivante : Le

[1] *Dingler's Journal*, t. CLIX, p. 54 ; t. CLXI, p. 208 et 291 ; t. CLXIII, p. 127 ; t. CLXIV, p. 116.

quartz, infusible dans nos foyers ordinaires, mélangé à une argile, empêche la fusion de celle-ci, et la quantité de quartz que l'on mélange à l'argile pour lui communiquer un degré d'infusibilité égal, par exemple, à celui d'une argile prise comme terme de comparaison, donne une mesure approximative de la résistance de l'argile, c'est-à-dire que l'infusibilité de celle-ci est en raison inverse de la quantité de quartz ajoutée. Comme terme de comparaison, on choisit une argile de très bonne qualité, à laquelle on rapporte les résultats fournis par l'essai. Le quartz employé doit être parfaitement pur et finement pulvérisé ; on le mélange bien avec les deux sortes d'argile dans les proportions de 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 10 parties, et avec les différents mélanges ainsi obtenus on façonne des prismes ; on numérote ceux-ci et on les dessèche ; on les chauffe ensuite au rouge blanc pendant douze minutes dans un fourneau à soufflet de *Deville*. La mesure de l'infusibilité est donnée par les quantités de quartz contenues dans les deux argiles qui se sont comportées de la même manière ; si, par exemple, le prisme formé avec l'argile à essayer et quatre parties de quartz se comporte comme le prisme fait avec l'argile prise pour terme de comparaison et une partie de quartz, le rapport $4 : 1 = 4$ est la mesure de l'infusibilité relativement à l'argile normale avec laquelle on fait la comparaison et qui évidemment doit être nommée, ou bien l'argile soumise à l'essai exige quatre fois autant de poudre de quartz que l'argile normale pour qu'elles offrent toutes deux le même degré d'infusibilité. L'excellente argile de Garnkirk (Ecosse) est tout à fait convenable comme terme de comparaison ; d'après *Bischof*, cette argile offre la composition suivante :

Silice	39,63
Alumine	35,98
Chaux	0,42
Magnésie	0,85
Oxyde de fer	1,00
Alcalis	1,60
Eau	14,99
Sable	4,63
	99,10

Lorsque les argiles contiennent beaucoup de quartz, il faut, avant d'essayer leur résistance au feu, les soumettre à la lévigation et déterminer le poids de la partie entraînée.

La proportion du quartz ajouté permet également de mesurer

la plasticité de l'argile essayée ; ce mélange, qui à l'état sec, mais non cuit, commence à donner de la poussière lorsqu'on le frotte légèrement avec le doigt, indique le degré de plasticité, lequel est en raison directe de la quantité du quartz ajouté, et plus une argile est plastique à égale infusibilité, meilleure elle est, parce qu'on peut améliorer sa résistance au feu en y ajoutant d'autres substances.

De très bonnes argiles réfractaires, qui sont surtout employées pour fabriquer des creusets de fusion, sont celles de *Grossalmerode*, dans la Hesse (*a*), de *Schildorf*, près de Passau (*b*), puis celles de *Göttweih* (*c*), dans la Basse Autriche (creusets pour la fusion de l'acier), de *Theuberg* (*d*) et de *Zettlitz* (*e*), près de Carlsbad, de *Klikau* (*f*), près de Budweiss, en Bohême, et enfin celles de *Stroud-Maiseroul*, près d'Andennes, en Belgique (*g*), de *Saarau*, dans la Silésie prussienne, et d'autres lieux, argiles qui sont très employées pour fabriquer des briques réfractaires, des moufles et des tubes pour la distillation du zinc, des cazettes pour la porcelaine et autres ustensiles analogues.

Les argiles qui viennent d'être mentionnées offrent la composition suivante :

	D'APRÈS SALVÉTAT		D'APRÈS SALVÉTAT		D'APRÈS BISCHOF	D'APRÈS BALLING	D'APRÈS BISCHOF
	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*
Silice	47,50	45,79	65,60	40,53	58,39	47,15	39,69
Alumine	34,37	28,10	20,75	38,54	27,94	33,55	34,78
Chaux	0,50	2,00	1,65	0,08	2,74	0,21	0,68
Magnésie	1,00	»	traces	0,38	1,00	1,06	0,41
Oxyde de fer	1,24	6,55	2,00	0,90	traces	2,20	1,80
Alcalis	traces	»	»	0,66	»	»	0,41
Eau	14,00	16,50	10,00	13,00	10,00	13,50	12,00
Sable	»	»	»	5,15	»	»	9,95
Acide phosph.	»	»	»	»	»	0,06	»
Acide sulfurique.	»	»	»	»	»	0,10	»
Humidité	0,43	0,05	»	»	»	1,40	»

D'après la méthode de *Otto* [1], on fait avec l'argile à essayer et avec l'argile choisie comme terme de comparaison des briques ayant exactement les mêmes dimensions, deux avec l'argile que l'on veut essayer et deux avec celle prise pour type ; on les dessèche et on les cuit, puis on les introduit dans un fourneau de *Sefström*,

[1] *Dingler's Journal*, t. CLXIII, p. 193.

en plaçant les deux premières sur deux des angles opposés d'un support réfractaire et de forme carrée et les deux autres sur les angles restés libres, comme le montre la figure 51. Cela fait, on les chauffe d'abord avec du charbon de bois et ensuite avec du coke, pendant une à trois heures, de façon à les porter au rouge blanc, et l'on juge d'après le degré de la fusion que les briques ont éprouvée sur leurs angles. Avec une pression égale à une colonne de mercure de 12 à 13 millimètres, les argiles réfractaires fondent ordinairement au bout d'une heure; c'est pourquoi il ne faut employer cette pression que vers la fin de l'expérience.

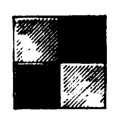


Fig. 51. — Essai de l'argile, d'après Otto; disposition des briques dans le fourneau.

Les alcalis, les phosphates et les oxydes métalliques sont les substances qui diminuent le plus la résistance au feu de l'argile; plus une argile contient d'alumine, plus elle est réfractaire. Les alcalis et les phosphates sont les plus nuisibles; viennent ensuite les protoxydes de fer et de manganèse; on peut employer une argile qui devient seulement jaune à la cuisson. On augmente la résistance au feu des vases d'argile en mélangeant avec la terre du ciment, du graphite ou du coke, en faisant les vases avec des parois épaisses et lisses et les cuisant fortement, et en outre en faisant subir à l'argile avant de l'employer une préparation particulière.

Cette préparation préliminaire consiste d'abord à détremper l'argile dans des fosses et à l'y laisser *pourrir;* les alcalis sont ainsi entraînés et les matières organiques décomposées ; au bout d'un long temps, on extrait l'argile des fosses, on la soumet à la lévigation sur un tamis, et le liquide trouble qui traverse celui-ci s'écoule dans des trous creusés dans la terre, où on le laisse se clarifier. L'eau est absorbée par la terre, et, lorsque l'argile est assez sèche pour pouvoir être pétrie, on la moule en parallélipipèdes; on coupe ceux-ci en tranches minces à l'aide d'un couteau courbe, en ayant soin de trier les grains de sable grossier, puis on la pétrit bien avec les pieds en ajoutant de l'eau, et, dans les cas où elle doit être additionnée d'autres substances, on ajoute celles-ci, on mélange avec soin, et sur la pâte ainsi préparée on prélève des masses avec lesquelles on façonne les vases à l'aide de la main ou sur le tour à potier ou enfin par moulage; après quoi on les fait sécher d'abord à l'ombre, puis dans une étuve, jusqu'à ce qu'ils soient complètement durs; enfin, on les fait cuire dans un four de potier.

Voici maintenant quels sont les vases employés pour les essais :

a. TÊTS :

1° *Têts à rôtir.* — Ils n'ont pas besoin d'être très réfractaires, mais ils doivent bien supporter les changements rapides de température; ils sont faits par pression de la pâte dans des moules huilés; celle-ci reçoit une addition de ciment; leur surface interne doit être aussi lisse que possible et parfaitement unie (fig. 52). Avant de s'en servir, on les enduit avec de la craie rouge ou blanche, on

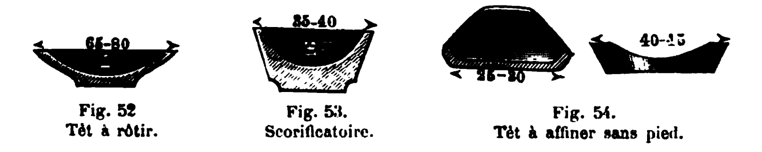


Fig. 52 Tét à rôtir. Fig. 53. Scorificatoire. Fig. 54. Tét à affiner sans pied.

frotte bien avec la pulpe des doigts, afin de faire adhérer la poudre, et à l'aide d'une brosse douce on enlève l'excès de celle-ci.

2° *Têts à scorifier, scorificatoires, têts à imbibition* (fig. 53). — La pâte de ces vases est pressée très fortement; elle reçoit également une addition de ciment; leurs parois sont très épaisses, afin de pouvoir résister à l'action corrosive de l'oxyde de plomb; ils doivent aussi pouvoir bien supporter les variations de température, et avec un diamètre plus petit ils sont plus profonds que les têts à rôtir.

3° *Têts à affiner.* — Ils doivent être très réfractaires, parce qu'ils ont à supporter de plus hautes températures, et en même temps ils

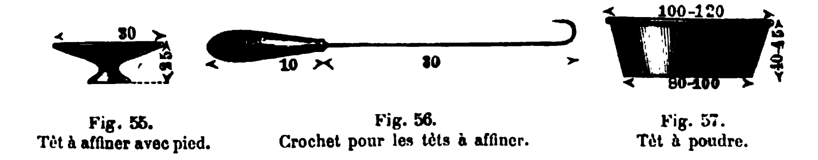


Fig. 55. Tèt à affiner avec pied. Fig. 56. Crochet pour les têts à affiner. Fig. 57. Tèt à poudre.

doivent pouvoir subir facilement de grandes variations de température. Ils sort très plats, et on en a sans pied (fig. 54) et avec pied (fig. 55). Ces derniers exigent beaucoup d'habileté dans leur maniement, et pour les mouvoir on se sert d'un crochet particulier muni d'un manche en bois (fig. 56), que l'on place autour du pied et sous la coupe du têt, de façon à pouvoir incliner celui-ci dans tous les sens.

4° *Têts à poudre* (fig. 57). — Ils sont en argile ordinaire et servent

simplement pour recevoir le minerai pulvérisé pour l'analyse et les échantillons à essayer.

b. Creusets de différentes formes et grandeurs, que l'on peut faire soi-même ou se procurer dans le commerce. Ceux que l'on trouve dans le commerce sont les suivants :

1° *Creusets de Passau, creusets d'Yps.* — Ils sont faits avec une argile mélangée de graphite, et c'est pour cela qu'on leur donne aussi le nom de *creusets de graphite*. Les plus grands, avec une capacité de 100 kilogrammes et plus, servaient autrefois dans les usines pour le raffinage de l'argent, et maintenant ils sont encore employés dans les hôtels de monnaie pour la préparation des alliages; les plus petits peuvent contenir 1/8 de kilogramme de métal fondu; on en trouve dans le commerce de toutes les grandeurs.

2° *Creusets de Hesse*, ronds ou triangulaires. — On peut se les procurer de toutes grandeurs dans le commerce. L'argile avec laquelle ils sont faits reçoit une addition de quartz, en gros grains; c'est pourquoi ils sont fortement attaqués par les substances basiques, cependant ils supportent facilement les variations de température; ils sont très convenables pour la préparation du verre de borax, etc., et souvent ils peuvent supporter plusieurs fusions.

3° Pour les *fusions à de très hautes températures*, les vases d'argile qui viennent d'être mentionnés ne sont pas suffisants; en pareils cas, on fait soi-même des creusets en chaux ou en magnésite, en creusant une cavité dans un morceau prismatique de chaux cuite, par exemple. Mais ces creusets sont difficiles à confectionner; c'est pourquoi *Deville* recommande de chauffer au rouge intense parties égales d'alumine et de marbre, de mêler une partie de ce mélange avec une partie d'alumine calcinée et une partie d'alumine obtenue en précipitant une solution d'alun par l'ammoniaque, puis de mouler des creusets avec cette matière et de les cuire; ces *creusets en alumine* supportent tous les degrés de chaleur et toutes les variations de température.

Forbes recommande la méthode suivante pour obtenir des creusets très réfractaires : On choisit un creuset de bonne qualité, on le remplit avec de la suie, on comprime celle-ci fortement, et, à l'aide d'un couteau de forme convenable, on évide la masse au centre, de façon qu'il ne reste sur la paroi du creuset qu'une couche de suie épaisse de 12 millimètres; on lisse bien avec une baguette de verre la paroi intérieure de la cavité ainsi produite,

on remplit celle-ci avec de la chaux caustique, que l'on tasse fortement avec un pilon, et l'on y creuse une cavité conique. Ce revêtement calcaire, d'abord très mou, devient très solide et très compacte sous l'influence de la chaleur, et la couche sous-jacente de charbon empêche l'action de la chaux sur les parois du creuset.

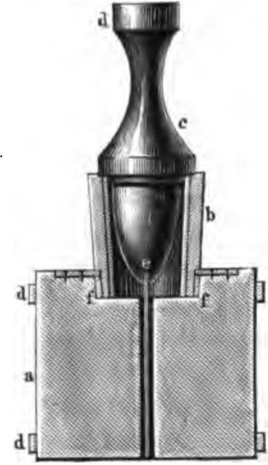
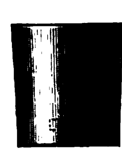


Fig. 58. — Appareil pour la préparation des creusets brasqués.

4° *Creusets en charbon* ou *creusets brasqués* pour les essais de fer et d'étain. — Ces creusets, achetés en petite ou en grande quantité à la fois, coûtent toujours très cher; aussi est-il plus avantageux de les confectionner soi-même, et dans ce but on se sert de l'appareil représenté par la figure 58 ou d'une presse à creusets.

a est un bloc de bois ayant la forme d'un cylindre ou d'un prisme quadrangulaire; sa hauteur est égale à environ 250 millimètres et son diamètre ou son côté à 200 millimètres; il est muni dans le milieu de sa face supérieure d'une cavité circulaire d'environ 25 millimètres de profondeur et de 100 millimètres de diamètre et dont le fond est revêtu d'une lame de tôle au centre de laquelle est percé un trou se prolongeant dans toute l'épaisseur du bloc; dans cette cavité s'adapte un anneau conique en fer *b* (la *nonne;* fig. 59), à parois internes parfaitement unies, et muni d'un revêtement extérieur en plomb. Dans ce dernier sont adaptés vis-à-vis l'un de l'autre deux guides *f*, dans lesquels pénètrent deux chevilles en fer fixées dans le bloc en bois, afin de maintenir solidement la nonne placée dans la cavité. L'étampe *c*, le *moine*, est en bois tourné parfaitement poli, et il est muni d'une tige conductrice *e*, en fil de fer fort, qui permet de le pousser toujours concentriquement dans la nonne. Pour faire un creuset, on commence par bien nettoyer toutes les parties du moule, on huile un peu le moine et la nonne, puis on met celle-ci en place; on la remplit aux trois quarts avec de l'argile réfractaire, on pose le moine sur celle-ci, puis, le frappant doucement avec un marteau en bois, en lui imprimant un mouvement de rotation autour de son


Fig. 59. Nonne.

axe, on le fait pénétrer dans la masse d'argile. Dès que le moine demeure immobile et ne s'enfonce plus, on le retire en tournant, on bouche le trou produit par la tige conductrice, on enlève la nonne, on retranche la portion d'argile dépassant les bords de la nonne, on retourne celle-ci, et, à l'aide d'un morceau de bois rond s'adaptant exactement dans l'ouverture inférieure de la nonnc, on pousse le creuset avec précaution, afin de la faire sortir du moule.

Le moine *c*, dans sa partie supérieure, qui reçoit les coups de marteau, et le bloc de bois, sont armés de cercles en fer *d*. Pendant le moulage du creuset, l'appareil est placé sur un gros bloc de bois.

On fait toujours en même temps un grand nombre de creusets, que l'on dessèche lentement et qu'ensuite on cuit; l'argile réfractaire est gâchée avec une quantité d'eau juste suffisante pour que l'on puisse en former des boules sans que la main soit mouillée. On obtient d'excellents creusets en mélangeant un volume d'argile réfractaire non cuite avec deux volumes de ciment.

Les creusets cuits sont ensuite brasqués; en emploie comme brasque de la poudre de charbon de bois ou de coke finement tamisée, que l'on humecte et pétrit avec une solution de gélatine très diluée ou de la bière étendue d'eau, de façon que la masse ne contienne pas plus d'humidité que l'argile servant à faire des creusets. On remplit le creuset avec le charbon, et, à l'aide d'un petit moine en bois que l'on fait pénétrer dans ce dernier en lui imprimant un mouvement de rotation, on produit dans le charbon une cavité, puis on retire le moine de la même manière. On laisse la brasque sécher à l'air. Il faut bien faire attention à ce que la surface interne de la brasque soit parfaitement lisse et ne présente pas de fissures; les creusets eux-mêmes ne doivent ni fondre ni se fendre. La figure 60 montre le creuset muni de sa brasque, et le moine employé pour la confection de celle-ci.



Fig. 60.
a creuset brasqué, *b* moine.

De petits creusets de graphite peuvent aussi être brasqués de la même manière et employés pour les essais de fer; pour les essais relatifs à la composition des lits de fusion, il vaut mieux prendre de grands creusets de graphite et les brasquer, parce qu'il est difficile de faire soi-même de grands creusets réfractaires et que l'on a besoin pour cela d'un deuxième appareil spécial.

5° On fait aussi des supports ou *fromages*, sur lesquels on place

les creusets (voy. p. 41), ainsi que des *couvercles* pour ceux-ci. Les premiers doivent être plus larges en bas qu'en haut et avoir environ 75 millimètres de hauteur; les seconds ont une épaisseur de 8 à 10 millimètres, et ils sont assez grands pour bien fermer l'ouverture du creuset. Les fromages et les couvercles sont faits, comme les briques, dans de petits moules avec des matières réfractaires; ils peuvent souvent être employés plusieurs fois.

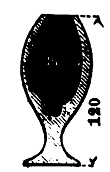


Fig. 61. Tute.

6° Les *tutes* (fig. 61 et 62) sont des creusets d'une forme particulière, avec un pied; l'épaisseur de leurs parois va ordinairement en augmentant de haut en bas; elles sont tantôt ovoïdes, tantôt cylindriques, et le plus souvent leur fond est creusé d'une petite cavité dans laquelle se rassemble le régule fondu. Elles doivent être assez réfractaires, et l'argile avec laquelle on les fabrique reçoit également une addition de ciment, parce que généralement les substances sont traitées dans ces vases avec des fondants alcalins.

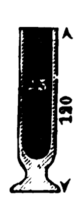


Fig. 62. Tute.

7° Les *tutes caliciformes* (fig. 63) sont quelquefois brasquées d'après la méthode décrite précédemment, et alors elles doivent être très réfractaires, parce que, lorsqu'elles sont ainsi disposées, on s'en sert pour les essais de fer; mais très fréquemment elles servent simplement pour recevoir de grands creusets de platine, quand il s'agit de désagréger de grandes quantités d'une substance à essayer, et l'opération est effectuée dans un feu de charbon; dans ce cas, elles sont munies d'une brasque en magnésie calcinée, qui sépare le creuset de leurs parois.



Fig. 63. Tute caliciforme.

c. Tubes et cornues pour les sublimations et les distillations. — Afin de les rendre imperméables aux gaz, on les cuit assez fortement pour qu'ils frittent ou qu'il se forme une glaçure à leur surface extérieure.

d. Moufles (voy. p. 24). — Ils doivent être très réfractaires; ils sont de différentes grandeurs et d'une seule pièce ou de deux : le fond et la voûte avec la paroi postérieure. Les moufles sont faits avec des plaques coupées dans une masse d'argile que l'on moule lorsqu'elles sont encore molles sur des modèles en bois, et l'on y découpe les yeux quand ils sont un peu durcis et qu'ils peuvent se tenir sans le modèle.

e. Vases en fer. — On emploie dans les essais de plomb des creu-

sets en fer, ainsi que des capsules en tôle; on se sert de cornues en fer de forme cylindrique dans les essais de mercure.

f. VASES EN CENDRE D'OS OU DE BOIS; COUPELLES. — Ce sont des vases analogues aux scorificatoires; ils sont rarement faits avec la cendre de bois seule, mais le plus souvent avec un mélange de cendre d'os et de cendre de bois, de bois de hêtre si c'est possible, ou de cendre d'os et de cendre de bois lessivée, ou enfin avec un mélange de marne, de cendre de bois, de cendre d'os ou de cendre lessivée; ils servent pour les essais d'argent et d'or par coupellation, plus rarement pour les essais de cuivre. Les coupelles faites avec un mélange de cendre d'os et de cendre de bois ont l'avantage d'absorber plus de chaleur et dans les parties moins chaudes du moufle de maintenir plus facilement le plomb en mouvement; la cendre de bois conduit moins bien la chaleur, et c'est pour cela qu'on la mélange, ainsi que de la cendre lessivée, avec la cendre d'os. La cendre lessivée est le résidu de la préparation de la lessive des savonniers avec la cendre de bois; sa composition est très variable (elle renferme ordinairement des carbonates et des phosphates de calcium et de magnésium et de la chaux caustique), et avant de s'en servir il faut la laver et ensuite la calciner. La cendre d'os se compose essentiellement de phosphate de calcium avec un peu de carbonate de calcium.

La cendre des différents bois offre la composition suivante :

	Bouleau.	Hêtre.	Chêne.	Sapin rouge.	Pin.	Sapin ordinaire.
Cendre pour 100....	2,6	5,5	5,1	2,1	2,6	2,4
Celle-ci contient :						
Potasse............	0,3	0,9	0,5	0,1	0,3	0,4
Soude............	0,2	0,2	0,2	0,6	0,1	0,2
Magnésie..........	0,2	0,6	0,2	0,1	0,2	0,1
Chaux.............	1,5	3,1	3,7	1,0	1,3	1,2
Acide sulfurique....	»	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Acide phosphorique.	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1
Acide silicique......	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2

Les os renferment, d'après *Heintz* [1] :

	Os de bœuf.	Os de mouton.
Phosphate de calcium.......	58,30	62,70
Carbonate de calcium.......	7,07	7,00
Phosphate de magnésium....	2,09	1,59
Chaux.....................	1,96	2,17
Éléments organiques........	30,58	26,54

[1] *Erdmann's Journal*, t. XLVIII, p. 24.

et la cendre se compose de :

Phosphate de calcium......	83,07	84,39
Carbonate de calcium.......	10,07	9,42
Phosphate de magnésium...	3,98	2,15
Fluorure de calcium.........	3,88	4,05

Tous les os sont convenables pour la préparation de la cendre d'os ; ceux du mouton et du cheval seraient cependant les meilleurs ; on fait d'abord bouillir les os avec de l'eau, afin d'éliminer toutes les substances collagènes, puis on les dessèche et on les calcine dans un fourneau à vent. Ensuite on les broie à l'aide d'un pilon, on tamise la poudre obtenue sur un tamis à mailles fines, et l'on passe la poudre fine sur un tamis de crin très fin, afin de séparer la partie la plus fine (la *claire*) de la cendre d'os proprement dite, dont le grain doit être égal à celui de la grosse farine de froment ; la claire est encore soumise à la lévigation, et la partie la plus fine est employée pour garnir l'intérieur des coupelles, afin de le rendre aussi lisse que possible.

Pour façonner les coupelles, on se sert d'un appareil en laiton tourné, le *moule à coupelles* (fig. 64), composé de deux parties, le moine et la nonne, et dans lequel le moulage est fait en appuyant fortement sur le moine ou bien en frappant celui-ci à l'aide d'un maillet en bois. On obtient une excellente masse à coupelles en mélangeant des volumes égaux de cendre d'os et de cendre de bois ; la masse est humectée avec de l'eau et bien pétrie, de façon qu'elle se laisse pelotonner avec les mains, sans mouiller celles-ci ; elle est ensuite mise dans la nonne, posée sur un support bien lisse, et pressée avec les doigts ; après avoir enlevé avec une lame de cuivre la masse en excès, on place le moine bien perpendiculairement au milieu de la nonne et on l'enfonce dans la pâte en le frappant doucement à plusieurs reprises avec le maillet ; on retire ensuite le moine en lui imprimant un mouvement de rotation, on saupoudre la cavité produite avec de la claire, on remet le moine en place, on frappe dessus et on le retire de la même manière que précédemment. Il ne doit pas rester du tout de cendre adhérente au moine ; afin de détacher le fond de la coupelle du support, on fait glisser un peu la nonne sur celui-ci, puis on enlève cette dernière et on la renverse dans le creux de la main, et avec le pouce

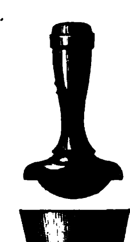


Fig. 64. Moule à coupelles.

on presse avec précaution sur la coupelle afin de la faire sortir du moule. L'extraction de la coupelle de là nonne se fait plus sûrement de la manière suivante : sur un cylindre en bois ou en métal d'un diamètre un peu plus petit que l'orifice inférieur de la nonne, on pose celle-ci de façon que le fond de la coupelle repose sur le cylindre et on appuie légèrement sur la nonne en la faisant tourner ; celle-ci descend, et la coupelle se trouve libre.

De bonnes coupelles (fig. 65) doivent être lisses, denses et suffisamment solides, c'est-à-dire qu'elles doivent se laisser écraser assez facilement avec les mains, mais non se briser lorsqu'on les saisit avec la pince; elles ne doivent pas se feuilleter; elles doivent être blanches et poreuses et pouvoir absorber leur poids d'oxyde de plomb. De bonnes coupelles ne doivent pas se fendre; elles ne doivent pas dégager de gaz, et leur masse ne doit pas former de combinaisons chimiques avec les oxydes qu'on y produit.



Fig. 65. Coupelle.

Les coupelles doivent être desséchées lentement, et avant de s'en servir il faut bien les cuire ; lorsque pendant la coupellation une coupelle a trop absorbé et n'absorbe plus, on la place sur une autre coupelle bien cuite et renversée, qui absorbe la litharge qui se forme encore. Des coupelles trop poreuses ne sont pas bonnes, parce qu'elles occasionnent de grandes pertes en absorbant de l'oxyde d'argent avec l'oxyde de plomb ; mais des coupelles trop denses se fissurent facilement, et la coupellation dure trop longtemps, ce qui fait qu'il se volatilise une plus grande quantité d'argent. Les coupelles dans la masse desquelles il entre trop de marne sont celles qui se fissurent avec le plus de facilité.

g. Vases en charbon ou en coke (coupelles en charbon ou en coke). — Les *coupelles en charbon ou en coke* servent pour l'élimination de l'arsenic en excès des arséniures métalliques. Pour faire ces coupelles, on découpe avec un couteau un morceau de charbon de bois sans fissures ; il ne faut pas les laisser longtemps au feu, parce qu'elles brûlent promptement. On fait les coupelles en coke avec de la poudre de coke peu riche en cendre, et dans ce but on mélange intimement quatre parties de la poudre avec une partie de poix noire fondue, on pulvérise la masse après refroidissement, on ajoute encore de la poudre de coke, on passe le tout à travers un tamis fin, on chauffe la poudre fine afin de la ramollir et on la moule dans un moule à coupelles, puis on cuit la coupelle dans un

creuset d'argile couvert (tute caliciforme), jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus de gaz. De bonnes coupelles en coke doivent être exemptes de bulles et sonores.

Vases pour les essais par voie humide.

A. — Pour les analyses volumétriques.

Dans les analyses volumétriques [1], *une seule pesée* est nécessaire, celle de la substance à essayer; mais on doit connaître le *titre*, c'est-à-dire la valeur chimique d'un volume déterminé, d'un centimètre cube par exemple, de la liqueur qui est employée comme réactif dans l'analyse qu'il s'agit d'exécuter; il est aussi nécessaire de connaître exactement le volume de la solution dans laquelle un corps doit être dosé par la méthode volumétrique. On se sert pour cela de *vases gradués* en verre, qui, suivant leur mode d'emploi, se partagent en vases gradués *par remplissage* et en vases gradués *par écoulement;* aux premiers appartiennent : *a.* le *ballon jaugé*, *b.* l'*éprouvette graduée;* aux seconds : *a.* la *burette*, *b.* la *pipette*.

Les ballons jaugés servent pour mesurer une quantité de liquide déterminée, et ils sont représentés par les figures 66 et 67. Leurs parois doivent avoir une épaisseur bien égale partout; ils doivent être bien recuits, et la marque qui indique jusqu'où le ballon doit être rempli pour contenir exactement le volume déterminé de liquide doit se trouver dans le tiers inférieur du col, sur lequel sera gravée la capacité du vase. Afin de permettre de bien mélanger les liquides qu'ils contiennent, il est convenable que les ballons jaugés soient munis d'un bouchon usé à l'émeri. Les ballons de 1/4, de 1/2 et de 1 litre sont ceux dont on a le plus souvent besoin, et, s'ils ne sont pas absolument exacts, il faut au moins qu'ils le soient *relativement*, c'est-à-dire qu'ils doivent être d'accord avec les autres vases jaugés dont on se sert en même temps, ce qui du reste doit avoir lieu pour toutes les mesures comparées entre elles.

Il est donc nécessaire de soumettre les vases gradués à un essai, afin de s'assurer de leur exactitude, opération qui pour les ballons se fait de la manière suivante : sur une balance suffisamment sensible, on fait la tare du ballon bien sec et bien propre, puis on le

[1] Consultez E. Fleischer, *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique,* traduit sur la 2e édit. allemande par L. Gautier. Paris, 1880.

remplit jusqu'à la marque avec de l'eau à 16°; on essuie bien l'intérieur du col au-dessus de la marque, et l'on pèse de nouveau le ballon. Si le poids de l'eau s'élève à 999 grammes avec un ballon d'un litre, à 499 gr. 5 avec un ballon d'un demi-litre et à 249 gr. 75 avec un ballon d'un quart de litre, ces vases peuvent être regardés comme exacts ; des différences de 0 gr. 1, de 0 gr. 07 ou de 0 gr. 05, suivant qu'il s'agit de vases de 1 litre, de 1/2 ou de



Fig. 66. Fig. 67.
Ballons jaugés.

1/4 de litre, sont sans importance, car ce sont celles que l'on remarquerait en pesant le même ballon plusieurs fois de suite.

L'éprouvette graduée, ou éprouvette à mélanges (fig. 68), sert pour mesurer des quantités *quelconques* de liquide, et ordinairement elle offre une capacité de 200, 500 ou 1000 centimètres cubes ; il faut autant que possible qu'elle ait un faible diamètre, qu'elle soit bien calibrée, et que ses subdivisions soient aussi petites que possible ; cependant une division de 10 en 10 centimètres cubes est tout à fait convenable, parce que, lorsque la quantité du liquide à mesurer ne correspond pas exactement à un trait de la graduation,

on peut compléter avec de l'eau distillée, que l'on ajoute à l'aide d'une burette. Afin que l'on puisse bien mélanger les liquides contenus dans l'éprouvette, on doit pouvoir fermer celle-ci avec un bouchon usé à l'émeri. On vérifie l'éprouvette graduée de la même manière que les ballons jaugés.



Fig. 68. — Eprouvette à mélanges.

La *pipette* sert pour prendre par aspiration une *petite* quantité de liquide dans un vase en contenant une grande quantité et la transporter dans un autre vase. Les *pipettes jaugées* (pipettes à volume constant) sont celles qui doivent d'abord attirer notre attention. Elles servent pour puiser une quantité de liquide *déterminée* exactement mesurée, et elles sont représentées par les figures 69, 70 et 71.

Le long tube effilé qui les termine (fig. 69 et 70) permet d'aspirer le liquide dans des vases à col étroit; afin qu'elles ne soient pas trop longues et incommodes, lorsque leur capacité dépasse 5 ou 10 centimètres cubes, elles sont munies d'un renflement à peu près au milieu de leur longueur. La partie étroite ou le col, qui se trouve au-dessus de ce renflement, porte la marque qui indique jusqu'où la pipette doit être remplie pour contenir le volume de liquide pour lequel elle est construite; la capacité de la pipette est gravée sur son renflement ou immédiatement au-dessus ou au-dessous de la marque. Pour remplir la pipette, on plonge la partie inférieure effilée dans le vase contenant le liquide à puiser et on aspire par la partie supérieure de façon à faire monter celui-ci au-dessus de la marque; on ferme alors rapidement l'orifice supérieur avec le bout légèrement humide du doigt indicateur de la main droite, puis, tenant la pipette bien verticalement et sou-

levant légèrement le doigt, on laisse couler le liquide qui se trouve au-dessus de la marque. Dans le col étroit de la pipette, le liquide présente une surface concave, résultat de l'attraction moléculaire ;

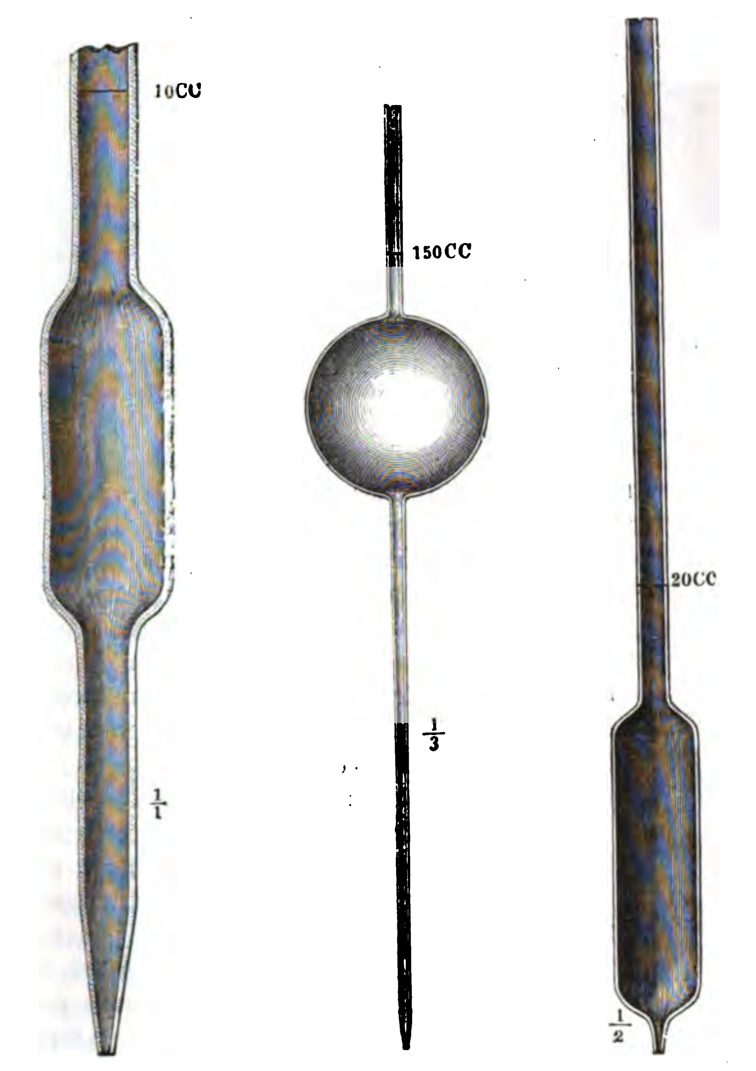


Fig. 69. — Pipette jaugée. Fig. 70. — Pipette jaugée. Fig. 71. — Pipette jaugée.

dès que cette concavité coïncide avec la marque, on referme complètement l'orifice supérieur avec l'indicateur et on transporte l'instrument au-dessus du vase destiné à recevoir le liquide, qu'on y laisse

couler en appuyant la pointe de la pipette contre ses parois; il ne reste dans la pointe qu'une petite quantité de liquide, qu'il ne faut pas faire sortir en soufflant dans la pipette. La figure 73 montre

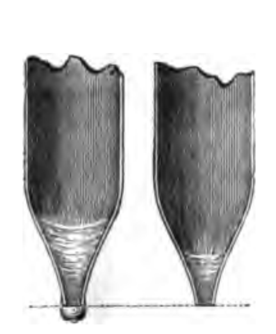


Fig. 72. Pipette vidée par écoulement libre.

Fig. 73. Pipette vidée en touchant la paroi du vase.





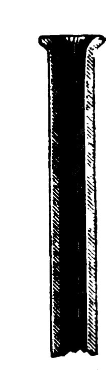
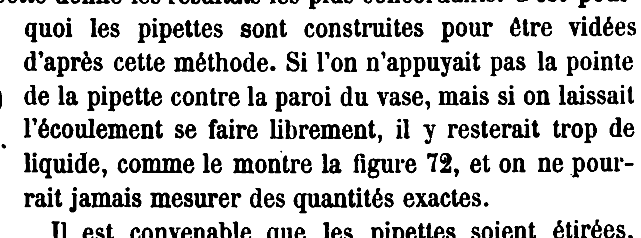


Fig. 74. Fig. 75. Fig. 76. Différentes terminaisons de l'orifice supérieur des pipettes.

la petite quantité de liquide retenue dans la pointe lorsqu'on vide l'instrument comme il vient d'être dit, et cette manière de mesurer avec la pipette donne les résultats les plus concordants. C'est pourquoi les pipettes sont construites pour être vidées d'après cette méthode. Si l'on n'appuyait pas la pointe de la pipette contre la paroi du vase, mais si on laissait l'écoulement se faire librement, il y resterait trop de liquide, comme le montre la figure 72, et on ne pourrait jamais mesurer des quantités exactes.



Il est convenable que les pipettes soient étirées, comme on le voit dans la figure 74, à la partie supérieure que l'on ferme au moyen de l'indicateur, parce qu'on a besoin de moins de force pour boucher complètement l'orifice que lorsque celui-ci est plus large (fig. 75 et 76). Le tube d'écoulement des pipettes, bien nettoyées et séchées, doit être enduit dans sa partie effilée avec un peu de suif, afin d'empêcher le liquide de monter contre sa paroi extérieure et d'avoir de cette façon un écoulement plus régulier.

Fig. 77. Pipette de Stas.

La pipette de *Stas* (fig. 77) n'est pas remplie par aspiration, mais de la manière suivante : à l'aide d'un tube en caoutchouc, on fait communiquer sa pointe inférieure *b* avec un

vase placé à un niveau supérieur et contenant le liquide à introduire dans la pipette; on ouvre ensuite un robinet à pince fermant le tube de caoutchouc, et le liquide monte dans la pipette; on laisse celui-ci s'élever jusqu'à l'orifice *a*, jusqu'à ce qu'il déborde un peu, puis on ferme le robinet; la partie de liquide qui a débordé tombe dans la capsule *c* destinée à la recevoir.

Les ***pipettes graduées***, ou pipettes à volume variable (fig. 78), servent pour mesurer des quantités quelconques de liquide, et elles sont par suite analogues aux burettes; ce sont des tubes cylindriques rétrécis à leurs deux extrémités et gradués dans toute leur longueur. On les emploie plus rarement que les autres pipettes, et ordinairement on ne se sert que de celles qui sont disposées pour ne mesurer que de très petites quantités de liquides.

Il est convenable de conserver les pipettes dans des étuis en carton; on peut aussi les placer sur une étagère, comme le montre la figure 79.

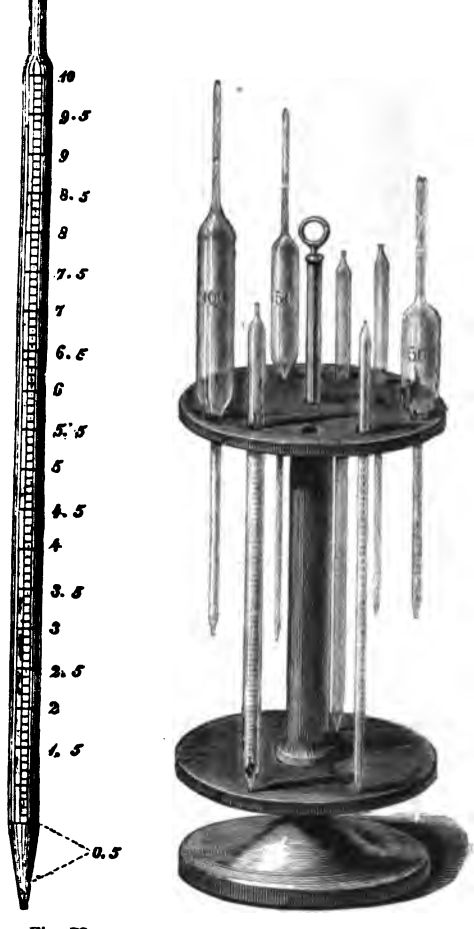


Fig. 78. Pipette graduée.

Fig. 79. Étagère pour les pipettes.

Pour ***vérifier*** les pipettes, on les remplit avec de l'eau à 16°, puis on laisse couler celle-ci dans un vase exactement taré, et on pèse ce dernier; si, par exemple, une pipette de 100 centimètres cubes laisse écouler 99 gr. 9 d'eau, on peut la considérer comme exacte.

Les *burettes* servent pour mesurer des quantités quelconques d'un liquide, et les suivantes sont celles qui sont le plus fréquemment employées :

La *burette à pince*, burette de *Mohr*, consiste en un tube de verre

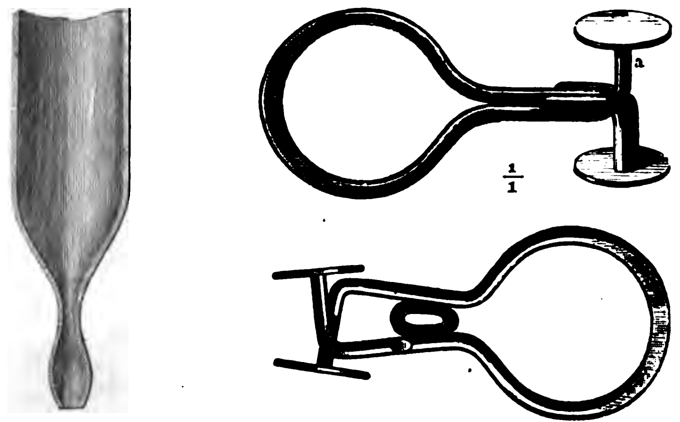


Fig. 80. — Extrémité inférieure du tube de la burette de Mohr.

Fig. 81. — Pince en laiton de la burette de Mohr.

aussi cylindrique que possible, long de 50 centimètres et dont le diamètre intérieur est égal à 10 millimètres; la partie inférieure de ce tube porte un renflement (fig. 80), pour pouvoir bien retenir un petit tube en caoutchouc que l'on assujettit, si c'est nécessaire, avec un peu de fil fort; dans l'extrémité inférieure du tube en caoutchouc, on introduit un bout de tube de verre mince, étiré en pointe à l'extrémité libre et qui est suffisamment retenu par la pression du caoutchouc. Le tube en caoutchouc est fermé au moyen d'un robinet à pince en laiton (fig. 81), en corne ou en verre (fig. 82), qui s'ouvre lorsqu'on vient à presser sur les boutons ou les bras qui le terminent. La figure 83 représente la partie inférieure de la burette disposée comme il vient d'être dit. On peut simple-



Fig. 82. — Pince en verre de la burette de Mohr.

ment suspendre la burette à un support à entonnoir : on introduit la partie supérieure du tube, là où il n'y a pas de divisions, dans un bouchon assez gros percé suivant son axe; on fait alors passer la burette dans un des trous du support, et, le bouchon étant retenu par les bords du trou, la burette flotte librement avec sa partie inférieure, assez mobile, en tous sens. A l'aide de cette disposition (fig. 84), on peut, en déplaçant le bouchon, élever ou abaisser la burette suivant les besoins; la figure 85, qui ne demande pas d'explication, représente un support à burette de forme plus élégante.



Fig. 83. — Partie inférieure de la burette de Mohr.

Pour remplir la burette, on plonge la pointe inférieure dans le liquide, et, ouvrant la pince, on aspire par l'orifice supérieur, jusqu'à ce qu'il arrive un peu de liquide dans le tube gradué. On ferme ensuite la pince et l'on remplit la burette par le haut un peu au-dessus du trait zéro; afin d'empêcher le liquide de mousser, on se sert pour le remplissage d'un entonnoir dont le bec est courbé latéralement (fig. 86); par ce moyen, le courant liquide coule le long de la burette. On s'assure ensuite si la burette est bien placée verticalement, et

on laisse couler le liquide jusqu'au trait zéro; la burette est alors prête pour l'usage.

Le titrage terminé, c'est-à-dire lorsque la réaction finale s'est produite, on attend quelques instants pour que le liquide qui mouille les parois intérieures du tube soit descendu, et on fait la lecture; on ferme l'orifice supérieur de la burette à l'aide d'une petite bille de marbre; mais pour que ce mode de fermeture soit convenable, il faut abattre l'arête interne du tube et graisser un peu la surface ainsi produite (fig. 87).



Fig. 84. — Burette de Mohr suspendue à un support à entonnoir.

La burette à pince est très commode; cependant elle ne peut pas servir pour des liquides qui, comme par exemple le permanganate de potassium, ne peuvent pas supporter sans se décomposer le contact des corps organiques, tels que le caoutchouc; c'est pourquoi l'on a construit pour ces liquides des burettes à robinet de verre; mais ces burettes sont chères et fragiles. La figure 88 représente une burette de ce genre.

Pour travailler avec la burette à pince, on place le vase contenant le liquide à analyser sous la pointe inférieure de la burette, et, pendant que de la main gauche on presse avec précaution sur les boutons de la pince, de façon que l'écoulement ne soit pas trop rapide,

à l'aide d'une baguette de verre tenue dans la main droite on mélange la solution dans le vase placé au-dessous, ou bien, si celui-ci est assez grand, on le remue avec précaution, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la réaction finale se produise. Les précautions à observer pendant le titrage seront indiquées dans chaque cas particulier.

La burette de *Kleinert*[1] (fig. 89) est analogue à celle de *Mohr;* seu-



Fig. 85. — Burette de Mohr suspendue à un support à pince.

Fig. 86. — Entonnoir pour le remplissage des burettes.

Fig. 87. — Fermeture de l'orifice supérieur des burettes.

lement la pointe du tube gradué est plus effilée, de sorte qu'elle peut donner des gouttes très petites, et le renflement qui se trouve au-dessus de la pointe est usé à l'émeri sur tout son pourtour et présente une forme légèrement conique ou cylindrique, de façon qu'on

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1878, t. XVII, p. 183.

puisse y adapter un petit capuchon *b*, formant fermeture hermétique. A son extrémité supérieure *c*, le tube de la burette *a* est rétréci, et la partie rétrécie est recourbée; un tube en caoutchouc *d* unit cette partie au tube de verre *e*, renflé supérieurement,

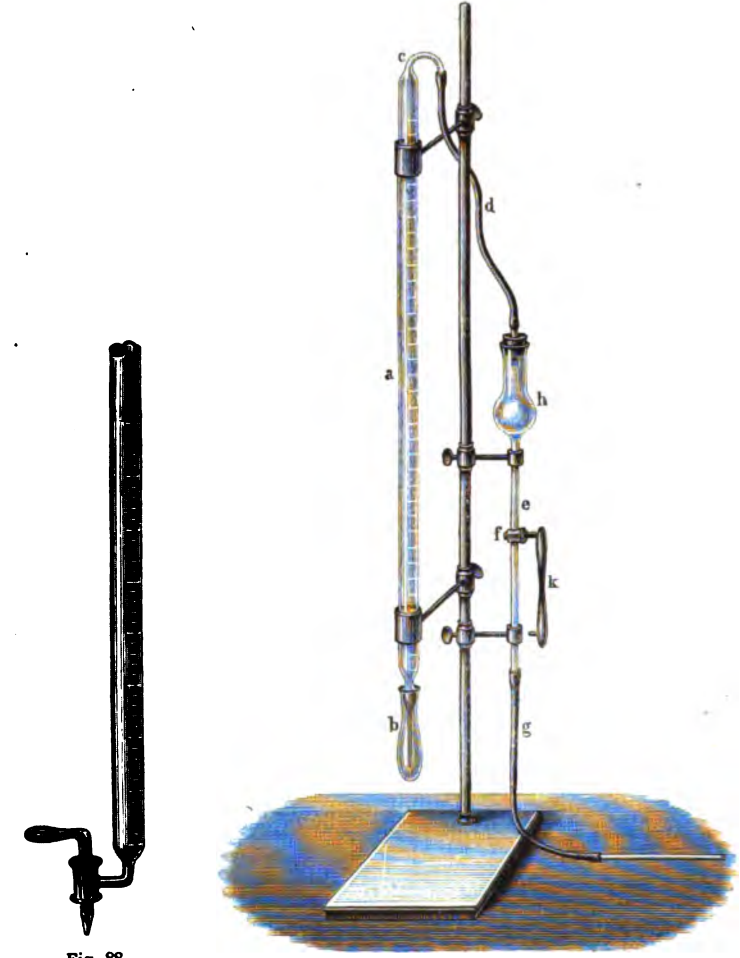


Fig. 88.
Burette à robinet de verre.

Fig. 89. — Burette de Kleinert.

muni en *f* d'un robinet de verre et dont l'extrémité inférieure porte également un tube en caoutchouc *g*. La partie renflée *h* du tube *e* est remplie avec un sel absorbant l'acide carbonique et fermée avec un bouchon percé d'un trou dans lequel est fixé un petit tube

de verre sur lequel s'adapte le bout inférieur du tube en caoutchouc *d*. La clef du robinet est traversée suivant sa longueur par une tige métallique à laquelle est fixée une poignée un peu plus grosse *k*, de 6 à 8 centimètres de longueur; ce robinet remplace la pince de la burette de *Mohr*, et la burette de *Kleinert* est ainsi rendue propre à recevoir des liquides, qui ne peuvent pas supporter le contact du caoutchouc sans se décomposer.

Le tube gradué *a* et le tube *e* muni du robinet de verre sont fixés à des bras mobiles sur un support; le tube en caoutchouc *d* doit avoir une longueur suffisante pour permettre d'élever la burette à la hauteur que l'on désire.

Pour remplir la burette, on enlève le capuchon de verre *b*, on place au-dessous de l'instrument un gobelet de verre contenant le réactif, en ayant soin de faire plonger dans celui-ci la pointe de la burette; on ouvre le robinet *f* et, aspirant par le tube en caoutchouc *g*, on fait monter dans le tube gradué la quantité de liquide que l'on désire; on ferme le robinet, on essuie la pointe avec du papier buvard, on place sous celle-ci le gobelet de verre ou le ballon renfermant le liquide à analyser, et l'on ouvre le robinet de façon que les gouttes de réactif se succèdent avec la rapidité que l'on désire. La réaction terminée, on ferme le robinet et l'on remet le capuchon en place.

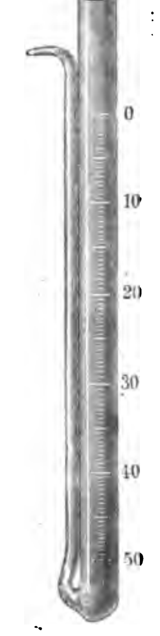


Fig. 90. — Burette de Gay-Lussac.

La burette de *Gay-Lussac* est représentée par la figure 90; elle consiste également en un tube de verre cylindrique d'environ 30 centimètres de long et de 12 à 15 millimètres de diamètre intérieur, qui est divisé dans toute sa longueur et au fond duquel est soudé un tube d'écoulement plus étroit, remontant le long de ses parois; plus le tube d'écoulement est près du tube gradué, mieux cela vaut, car l'appareil est alors moins fragile, et l'on fait bien, à l'aide d'un fil de platine mince, de fixer ce tube par sa partie supérieure contre le tube gradué, ou bien de mettre entre les deux tubes un petit morceau de liège convenablement découpé; on évitera ainsi la rupture du tube d'écoulement sous la pression de la main; on doit aussi recommander de fermer l'orifice supérieure de la burette avec un bouchon de

liège dans lequel on fixe un petit tube de verre une fois recourbé; cette disposition, qui est représentée par la figure 91, rend tout à fait impossible la sortie du liquide par le tube large, lorsqu'on vient à incliner trop fortement la burette, accident qui entraîne la perte de l'analyse et oblige à la recommencer; mais alors une petite quantité du réactif contenu dans la burette reste adhérente

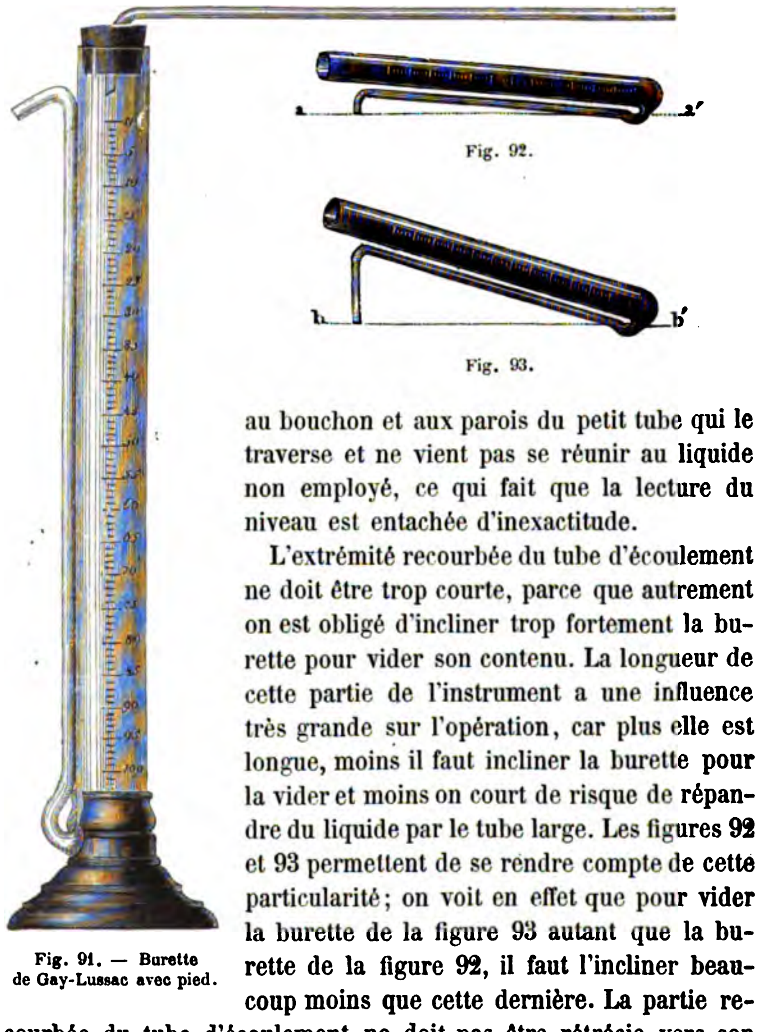


Fig. 92.

Fig. 93.

Fig. 91. — Burette de Gay-Lussac avec pied.

au bouchon et aux parois du petit tube qui le traverse et ne vient pas se réunir au liquide non employé, ce qui fait que la lecture du niveau est entachée d'inexactitude.

L'extrémité recourbée du tube d'écoulement ne doit être trop courte, parce que autrement on est obligé d'incliner trop fortement la burette pour vider son contenu. La longueur de cette partie de l'instrument a une influence très grande sur l'opération, car plus elle est longue, moins il faut incliner la burette pour la vider et moins on court de risque de répandre du liquide par le tube large. Les figures 92 et 93 permettent de se rendre compte de cette particularité; on voit en effet que pour vider la burette de la figure 93 autant que la burette de la figure 92, il faut l'incliner beaucoup moins que cette dernière. La partie recourbée du tube d'écoulement ne doit pas être rétrécie vers son extrémité libre, et elle doit avoir une légère inclinaison sur le tube gradué; de cette façon, lorsqu'on suspend le titrage, le liquide

contenu dans le tube d'écoulement redescend plus facilement ; l'orifice n'est pas obstrué par des gouttes arrêtées à l'extrémité du tube, et l'on peut continuer immédiatement le titrage.

Afin de donner à ces burettes une position fixe, on les place dans un pied en bois dur, présentant une cavité destinée à recevoir la partie inférieure de l'instrument (fig. 91).

Dans la burette de *Geissler* (fig. 94), le tube à déversement est placé dans l'intérieur du tube large, et l'instrument est moins fragile que la burette de *Gay-Lussac;* le remplissage et le maniement de cette burette sont moins compliqués, exigent moins de précautions, et ces avantages font de la burette de *Geissler* un appareil très commode et d'un excellent usage.

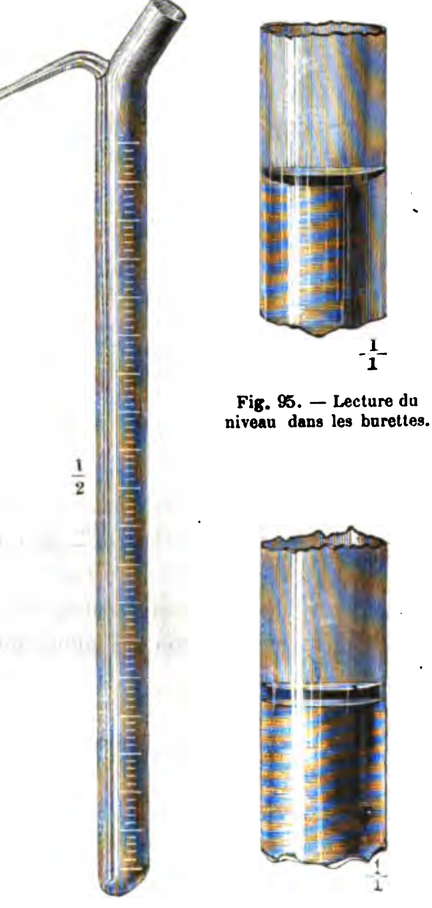


Fig. 94. — Burette de Geissler.

Fig. 95. — Lecture du niveau dans les burettes.

Fig. 96. — Lecture du niveau dans les burettes.

On peut se servir avec avantage, pour remplir les burettes de *Gay-Lussac* et de *Geissler*, d'une fiole à jet, en ayant la précaution de faire couler le liquide le long de la paroi interne du tube gradué ; de cette façon, il ne se forme pas de mousse. Quand on travaille avec ces burettes, on les tient dans la main droite, de façon que le pied de l'instrument, lorsqu'on incline celui-ci, s'appuie sur l'éminence thénar, pendant que de la main gauche on tient le ballon contenant le liquide à titrer. On tient le ballon par le col de manière à pouvoir lui imprimer un mouvement circulaire horizontal sans le secouer, et de cette façon les solu-

tions se laissent bien mélanger sans qu'il se produise de projection.

Relativement à la lecture du niveau dans les burettes, nous ferons remarquer que la couche supérieure des liquides incolores offre des aspects différents avec les différents modes d'éclairage. Si l'on regarde un tube rempli d'eau, par exemple en se tournant du côté d'une muraille bien éclairée, la couche supérieure offre l'apparence de la figure 95, et si l'on place derrière ce même tube une feuille de papier blanc, on voit ce qui est représenté dans la



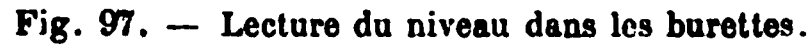

Fig. 97. — Lecture du niveau dans les burettes.


Fig. 98. Flotteur d'Erdmann.

figure 96. La lecture peut être faite avec une netteté encore plus grande si, d'après *Mohr*, l'on colle bout à bout un morceau de papier noir et un autre morceau de papier blanc et si l'on place la ligne de séparation du noir et du blanc, le noir étant en dessous, à 2 ou 3 millimètres de distance du point le plus bas de la surface liquide ; celle-ci se dessine alors noire comme du charbon sur le fond de papier blanc (fig. 97) ; dans ce cas, il faut toujours faire la lecture sur le bord inférieur de la zone noire. Les indica-

tions précédentes ne sont applicables qu'aux liquides incolores ou transparents; avec des solutions de couleur foncée, comme par exemple la solution de caméléon, il faut lire sur le bord supérieur du liquide, parce qu'il se détache du fond avec une netteté suffisante.

Afin d'éviter toute incertitude dans la lecture, on peut se servir du flotteur d'*Erdmann* [1]; cet appareil (fig. 98) consiste en un tube de verre bien cylindrique, lesté avec du mercure de façon à s'enfoncer jusqu'au col dans le liquide de la burette; il est muni vers sa partie moyenne d'un trait circulaire, et on lit toujours la division de la burette qui coïncide avec ce trait.

Pour *vérifier les burettes*, on les remplit avec de l'eau à 16°, puis on verse une certaine quantité de celle-ci dans un vase exactement taré, on lit sur la burette la quantité versée, on pèse le vase taré, et l'on recommence plusieurs fois la même expérience. 10 centimètres cubes doivent peser 9 gr. 99; on tolère cependant des écarts de 0 gr. 01 entre les différentes pesées.

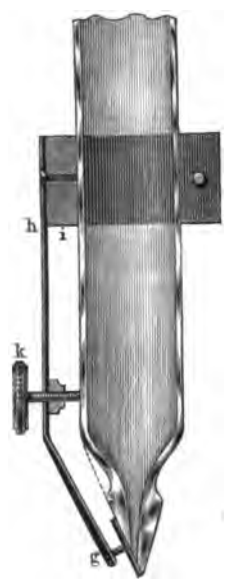


Fig. 99. — Burette à soupape de König.

La *burette à soupape* de *König* [2] (fig. 99) consiste en un tube de verre, dont les parois sont un peu plus épaisses au niveau de la pointe, usée elle-même latéralement à l'émeri sous un angle très aigu, de façon que la pointe du tube ne se trouve pas à plus de 1 ou 2 millimètres au-dessous du point le plus bas de l'orifice d'écoulement; sur ce dernier s'applique une soupape à clapet, qui en *g* est soudée à un ressort *h* relié de lui-même à l'anneau *i*, au moyen duquel tout le système est fixé sur la burette. A l'aide de la vis de pression *k*, on peut écarter la soupape de son siège; celle-ci est faite avec une forte lame de platine, qui est quelquefois recouverte d'une plaque de caoutchouc fixée sur le métal avec une solution épaisse de caoutchouc. Lorsque la vis de pression ne touche plus la burette, la soupape est pressée contre l'orifice d'écoulement, et celui-ci est fermé.

La burette à soupape de *Reischauer* [3] est représentée par la

[1] *Erdmann's Journal*, t. LXXI, p. 194.
[2] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XV, p. 311.
[3] *Ibid.*, t. XIV, p. 182.

figure 100. La tige de laiton *d*, mobile parallèlement au support de l'instrument, est munie à son extrémité supérieure d'une plaque *f*, traversée en son milieu par le tube gradué de la burette *e*, qui est elle-même fermée inférieurement par un bouchon conique *h*, usé à l'émeri; l'extrémité supérieure du tube gradué porte une douille *g*, qui est serrée sur celui-ci de façon que le bouchon *h* ferme hermétiquement l'orifice inférieur de la burette et qu'en la faisant tourner avec le tube gradué celui-ci soit soulevé. Afin que l'on puisse exécuter ce mouvement sans secousses et en toute sûreté, le bord inférieur de la douille est coupé en pas de vis et il s'appuie sur la goupille *i*, fixée dans la plaque *f*. Si maintenant on tourne la burette de gauche à droite, elle est soulevée peu à peu par la douille sur la goupille *i*, et elle s'abaisse si l'on tourne en sens inverse, et, suivant l'étendue du mouvement de rotation, l'orifice d'écoulement fermé par le bouchon *h* s'ouvre plus ou moins.



Fig. 100. — Burette à soupape de Reischauer.

Il est très important que les vases gradués dont il vient d'être question concordent parfaitement entre eux, parce que, s'il n'en était pas ainsi, ils ne pourraient pas être employés; il est bien certain que, considérés isolément, ils n'offrent pas une exactitude absolue; mais on peut s'en servir sans inconvénient s'ils sont relativement exacts, c'est-à-dire s'ils concordent entre eux. Si, vérifiant par exemple un ballon d'un demi-litre, on trouve qu'il ne contient que 499 centimètres cubes, la pipette de 50 centimètres cubes, dont on doit se servir en même temps, ne doit renfermer que 49 c. c. 9, car

$$500 : 499 = 50 : x, \text{ d'où } x = 49,9,$$

et le ballon de un litre ne doit contenir que 998 grammes d'eau, parce que

$$500 : 499 = 1000 : y, \text{ d'où } y = 998.$$

Tous les vases gradués doivent présenter les rapports de capacité qui viennent d'être indiqués, et dans tous les cas il faut faire cette vérification avant de s'en servir; en outre, il ne faut pas manquer, afin d'éviter les erreurs qui pourraient provenir de la graduation des burettes, de toujours déterminer le titre d'un réactif avec la burette à l'aide de laquelle on doit effectuer le titrage de la substance à essayer.

Les autres vases et ustensiles employés dans les essais par voie humide sont ceux dont se sert le chimiste; mais nous n'avons pas à les décrire dans cet ouvrage, et nous nous contenterons de les nommer : gobelets de verre, ballons divers, creusets en platine et en porcelaine, capsules en porcelaine, verres de montre, plaques de verre, thermomètres, fioles à jet, entonnoirs pour les filtrations, lampe à alcool, baguettes de verre, etc. Nous devons cependant mentionner encore dans les pages suivantes quelques autres appareils spécialement destinés à certains usages.

B. — Appareils pour l'électrolyse.

Comme depuis quelque temps l'électrolyse est d'un emploi plus fréquent qu'autrefois dans les essais par voie humide, je dois consacrer ici un court espace à la description des éléments galvaniques en usage par ces essais.

La décomposition des liquides chimiquement composés en leurs éléments (médiats ou immédiats), sous l'influence du courant électrique d'une pile, a été indiquée pour la première fois par *Wollaston* [1], et *Becquerel* est le premier qui proposa l'emploi de la force chimique du courant voltaïque pour l'essai des minerais et même pour l'extraction des métaux de ceux-ci, bien que jusqu'à présent ce procédé métallurgique ne soit pas entré dans la pratique.

L'*action chimique du courant électrique* se manifeste de la manière suivante : lorsqu'on fait passer un courant électrique à travers un corps chimiquement composé qui se trouve à l'état liquide,

[1] *Gilbert's Annalen*, t. IX.

le corps est décomposé de telle façon qu'un de ses éléments se sépare à l'entrée du courant électrique (à l'*anode* ou pôle positif) et l'autre à sa sortie (à la *catode* ou pôle négatif). Cette décomposition de corps chimiquement composés qui sont à l'état liquide a été désignée sous le nom d'*électrolyse;* on appelle *iones* les produits de cette décomposition, et le produit séparé à l'anode porte le nom d'*anion,* tandis que celui qui se rend à la catode est appelé *cassion.*

Comme dans nos recherches il s'agit de séparer les métaux dans un état de pureté aussi grande que possible, il faut choisir comme électrodes des corps n'ayant pas d'affinité pour la combinaison chimique qui doit être décomposée, et c'est pour cela que l'on emploie le *platine,* sur lequel se précipite sous forme métallique le corps à déterminer.

D'après *Buff*[1], la quantité de la substance décomposée dans l'unité de temps dépend uniquement de l'intensité du courant, mais non de la concentration de la dissolution, et, lorsque plusieurs liquides qui contiennent des corps différents en dissolution sont soumis à l'électrolyse après avoir été mélangés, il ne se sépare que les éléments d'un seul électrolyte (c'est ainsi que l'on nomme le corps soumis à l'action du courant électrique), si l'intensité du courant n'est pas très forte, et, lorsque le courant est très fort, les éléments des différents électrolytes se séparent; alors l'ordre dans lequel sont précipités par le courant plusieurs métaux qui se trouvent dans la même dissolution est en général le même que celui dans lequel ils se précipitent eux-mêmes, de sorte que, dans la série suivante, celui qui précède est toujours précipité par celui qui suit : Au, Ag, Bi, Cu, Sn, Pb, Cd, Zn[2].

Cependant l'élément électronégatif qui tient les métaux en dissolution exerce une grande influence sur l'ordre de la séparation : ainsi, par exemple, lorsque du cuivre et du zinc se trouvent en solution sulfurique, celui-là est d'abord précipité et ensuite celui-ci, tandis que les mêmes métaux dissous dans le cyanure de potassium sont précipités ensemble sous forme de laiton; toutefois, d'après *Hittorf*[3] et *Buff*[4], ce phénomène ne doit être regardé que comme une action secondaire.

[1] *Liebig's Annalen,* t. XCV.
[2] Magnus, *Electrolyt. Untersuchungen,* § 24.
[3] *Poggendorff's Annalen,* t. CIII, p. 48.
[4] *Liebig's Annalen,* t. CV.

D'après leur force électromotrice, les métaux se classent dans l'ordre suivant :

D'après Volta.	D'après Davy.	D'après Poggendorff.
+ Zinc.	+ Potassium.	+ Zinc.
Fer.	Baryum.	Cadmium.
Étain.	Zinc.	Manganèse.
Plomb.	Cadmium.	Plomb.
Antimoine.	Étain.	Étain.
Arsenic.	Fer.	Fer.
Bismuth.	Bismuth.	Uranium.
Cuivre.	Antimoine.	Cuivre.
Mercure.	Plomb.	Cobalt.
Argent.	Cuivre.	Bismuth.
Or.	Argent.	Antimoine.
Platine. —	Palladium.	Arsenic.
	Tellure.	Chrome.
	Or.	Argent.
	Platine.	Nickel.
	Iridium.	Mercure.
	Rhodium. —	Tellure.
		Or.
		Platine. —

Les piles de *Daniell* modifiées sont les éléments galvaniques que l'on emploie le plus souvent dans l'électrolyse.

L'élément de *Meidinger*[1] se compose d'un vase en verre A (fig. 101) un peu rétréci inférieurement à partir du point *b* et au fond duquel est mastiqué un autre vase également en verre *d*, ouvert supérieurement; dans ce dernier se trouve un anneau en cuivre *e* auquel est soudé un fil de même métal *g*, enveloppé de gutta-percha dans toute la portion comprise dans l'appareil et s'élevant jusqu'en *f*, après avoir traversé le couvercle du vase A; sur le rebord *bb*, que forme ce dernier en se rétrécissant, repose un anneau de zinc Z, sur lequel est soudé un fil métallique *k* traversant le couvercle.

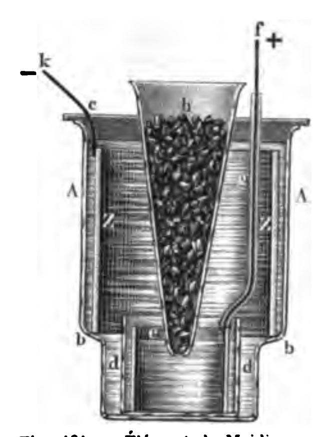


Fig. 101. — Élément de Meidinger.

Celui-ci est percé dans son milieu, et dans ce trou est placé un tube de verre conique *h*, dont l'extrémité inférieure, percée d'un petit trou, descend jusque vers le milieu de l'anneau en cuivre *e;* ce tube ren-

[1] *Poggendorff's Annalen*, t. CVIII, p. 602.

ferme des cristaux de sulfate de cuivre, et tout le reste de l'appareil est rempli avec une solution de sulfate de magnésie. Le sulfate de cuivre se dissout dans ce liquide, et sa dissolution, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, c'est-à-dire lorsqu'elle est spécifiquement plus lourde que la solution de sulfate de magnésie, descend au fond du vase *d* et arrive en contact avec l'anneau de cuivre. Lorsque le tube *h* contient une quantité suffisante de sulfate de cuivre, l'élément fonctionne pendant longtemps avec une égale intensité, parce que la solution de cuivre ne se diffuse que très lentement dans la solution de sulfate de magnésie.

Lukow a recommandé pour la précipitation électrolytique du cuivre une modification de cet élément indiquée par *Krüger* [1] et qui est représentée par la figure 102. Dans un vase en verre, ayant 15 centimètres de hauteur et 10 centimètres de diamètre, se trouve un cylindre *a* de 50 millimètres de diamètre, formé d'une lame de cuivre rivée ou mieux d'une lame de plomb soudée ; ce cylindre est évasé supérieurement et fendu à sa partie inférieure dans quatre points opposés ; les lambeaux cylindriques ainsi formés sont recourbés en dehors, de façon qu'ils s'adaptent exactement sur le fond du vase en verre. Le cylindre *a* est entouré d'un second cylindre en zinc *b*, de 70 millimètres de hauteur et de 85 millimètres de diamètre, sur lequel sont fixés trois fils de cuivre recourbés servant à le suspendre ; ce cylindre est placé, de façon que son bord inférieur soit à environ 75 millimètres du fond du vase en verre et se trouve par suite dans la moitié supérieure de ce dernier. Sur les deux cylindres sont soudés des fils de cuivre qui forment le pôle de chaque élément. Dans le vase en verre, on verse de l'eau de pluie jusqu'aux trois quarts de sa hauteur, puis on y dissout 85 à 90 grammes de sulfate de magnésie, et ensuite on met en place le cylindre en plomb et celui en cuivre ; on réunit quatre ou six éléments semblables, et, lorsqu'on veut mettre l'appareil en activité,

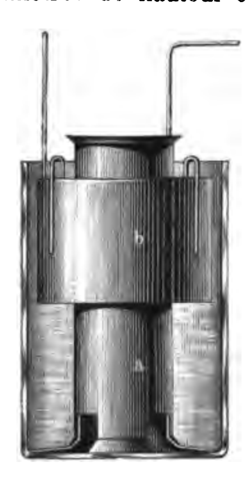


Fig. 102. — Élément de Krüger.

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 31.

on jette dans le cylindre *a* une poignée de cristaux de sulfate de cuivre ; quand la solution de cuivre s'est élevée jusqu'aux fentes du cylindre en plomb, on ferme la pile.

Lorsque l'intensité du courant galvanique, qui va d'abord en augmentant à mesure que du sulfate de zinc entre en dissolution, commence à diminuer, on ajoute une nouvelle quantité de cristaux de sulfate de cuivre, ce que l'on recommence de temps en temps, jusqu'à ce que la solution se soit saturée d'une assez grande quantité de sulfate de zinc pour que celui-ci cristallise et se dépose sur les cristaux du sulfate de cuivre; l'intensité du courant devient alors si faible qu'il est nécessaire de charger l'élément à nouveau; cependant le courant se maintient sans interruption pendant environ deux mois et demi à trois mois. Mais on peut prolonger l'action de la pile pendant encore deux ou trois mois en décantant à l'aide d'un siphon la moitié du volume de la solution saline concentrée contenue dans le vase intérieur et la remplaçant par une égale quantité d'eau de pluie.

L'élément de *Meidinger* modifié par *Pincus* [1] (fig. 103) se compose d'un cylindre en verre *a* ayant 28 centimètres en hauteur et 18 en diamètre, sur le fond duquel se trouve un disque de cuivre de 1 millimètre d'épaisseur et d'un diamètre correspondant à celui du cylindre *a;* à ce disque est soudé un fil conducteur en cuivre *b*, entouré d'un tube de verre destiné à empêcher son contact avec le zinc. Dans la moitié supérieure du vase *a* est suspendu, au moyen de trois fils de cuivre, un disque de zinc de 2 centimètres environ d'épaisseur et percé dans son milieu d'un trou de 4 centimètres de diamètre ; le diamètre du disque de zinc est un peu plus petit que celui du vase *a*, et l'un des fils de suspension sert en même temps de pôle. On remplit presque complètement le cylindre en verre avec de l'eau de pluie dans laquelle on dissout 350 grammes de sulfate de magnésie ; on met ensuite le disque de cuivre en place, puis on suspend le disque de zinc et l'on met les éléments en communication ; le vase *a* est alors couvert avec un disque de bois percé d'un trou en son milieu, et l'on place sur ce couvercle un ballon de verre rempli d'eau et de cristaux de sulfate de cuivre, en le retournant de façon que son col passe à travers le trou du couvercle et celui du disque de zinc ; le col du ballon est fermé par un bouchon dans lequel

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 4.

sont adaptés deux tubes de verre *d* d'environ 4 millimètres de diamètre; par l'un de ces tubes s'écoule la solution concentrée de sulfate de cuivre, tandis que par l'autre monte la solution de sulfate de zinc, spécifiquement plus légère. Ces deux tubes descendent jusqu'à environ 7 centimètres au-dessus du disque de cuivre; la solution de cuivre coule d'abord assez rapidement; mais plus tard,

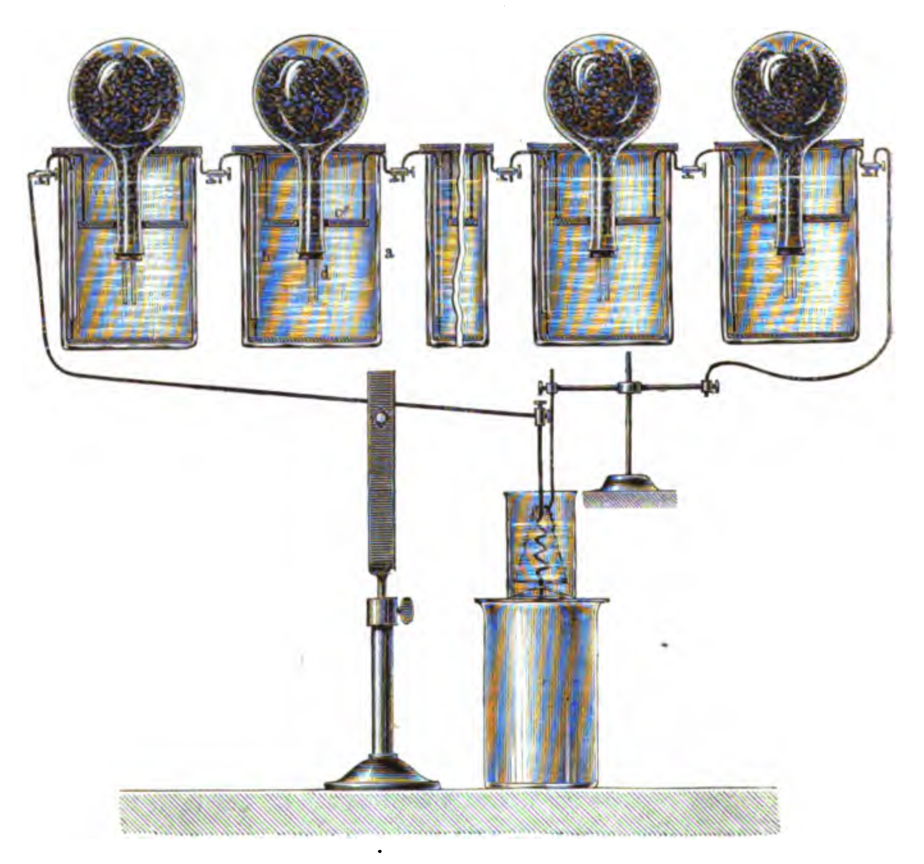


Fig. 103. — Pile de Pincus.

lorsqu'elle a atteint les tubes, il n'en arrive qu'une quantité correspondant à celle qui est décomposée par le courant galvanique.

Une batterie peut fonctionner six à huit semaines d'une manière continue sans avoir besoin d'être alimentée; au commencement, l'intensité du courant va en augmentant; mais, plus tard, elle s'amoindrit, et alors il faut nettoyer les éléments et les charger à nouveau. Les

disques de cuivre ne doivent pas être trop éloignés des disques de zinc, parce qu'autrement le courant est trop faible ; une distance de 75 millimètres entre ces disques est ce qu'il y a de plus convenable. De même (en hiver), il est nécessaire de maintenir la température du local à un degré moyen, parce qu'une basse température diminue beaucoup l'intensité du courant.

C. — Appareils pour l'analyse organique élémentaire.

Le métallurgiste est fréquemment obligé d'analyser des combustibles et de déterminer la teneur en carbone des différents fers (plus rarement d'autres métaux) ; le dosage du carbone dans le fer doit être précédé d'un traitement par voie humide de la matière à essayer, et c'est pourquoi nous mentionnons ici ces appareils, bien que le dosage proprement dit soit effectué pour voie sèche.

La méthode par combustion dans une nacelle de platine au milieu d'un courant d'oxygène est celle qui convient le mieux pour ces analyses ; l'emploi des fourneaux à gaz offre alors une grande commodité et permet de travailler très proprement ; mais, comme on n'a pas partout le gaz à sa disposition, et que le chauffage au moyen de l'alcool est dangereux, tandis que partout on peut se procurer facilement du charbon de bois, nous ne décrirons ici que l'appareil dans lequel la combustion est effectuée au moyen de charbon de bois, et, relativement aux fourneaux à gaz, nous renverrons le lecteur aux ouvrages de *R. Frésénius* [1] et de *P. Bolley* [2], où ces appareils sont décrits avec tous les détails nécessaires.

L'appareil (fig. 104) se compose d'un ***tube à combustion***, d'un ***fourneau de Liebig***, d'un ***tube à potasse de Liebig***, de ***tubes à chlorure de calcium*** et d'un ***gazomètre***.

a. Tube à combustion. — C'est un tube droit, en verre difficilement fusible, ouvert aux deux bouts, long de 80 centimètres et dans lequel se trouve, en *p*, un rouleau de toile de cuivre oxydé par chauffage au rouge, et par derrière un tampon d'amiante ; en *d*, par-dessus ce dernier, on verse une couche d'oxyde de cuivre granulé d'environ 30 centimètres de hauteur, que l'on maintient au

[1] *Analyse chimique quantitative*, 4e édition française, traduite par C. Forthomme, p. 586.

[2] *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2e édition française, traduite par L. Gautier, p. 646.

moyen d'un petit rouleau de toile de cuivre oxydé ; en *g*, on met une

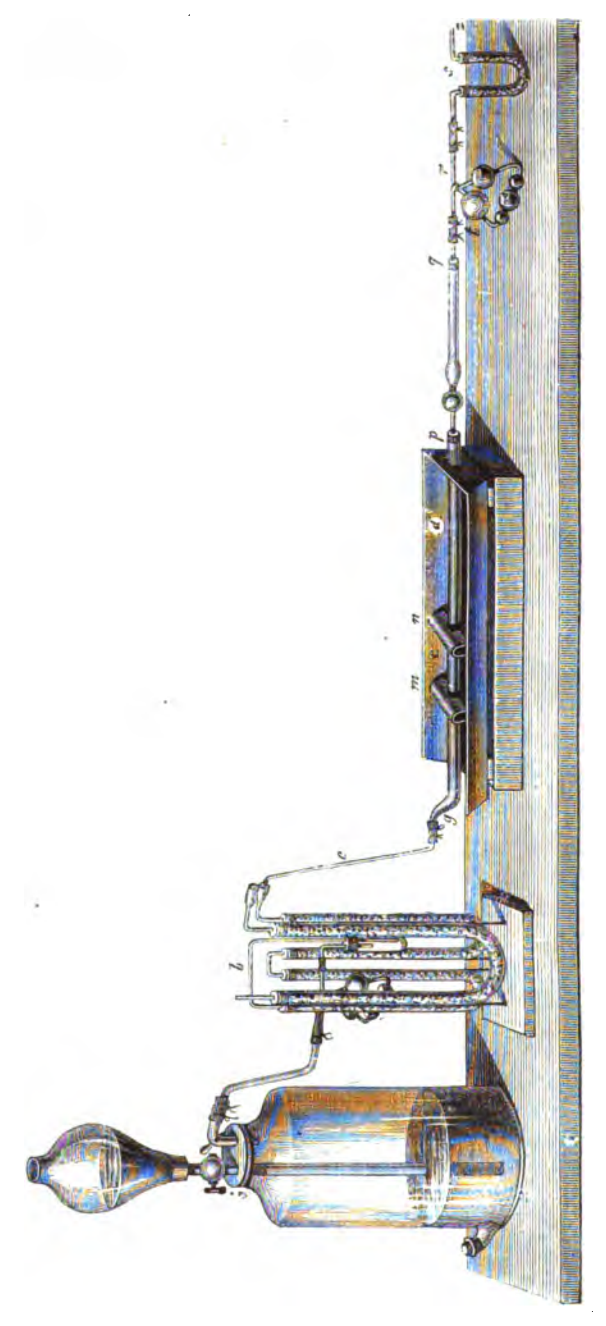
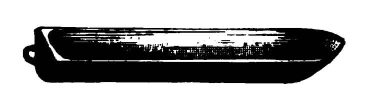


Fig. 104. — Appareil pour l'analyse organique élémentaire.

spirale de cuivre fixée à un fil métallique, et entre la spirale et le rouleau, en *e*, on place la nacelle de platine ou de porcelaine (fig. 105) contenant l'échantillon pesé. Avant de charger le tube comme il vient d'être dit, il faut avoir soin de bien le dessécher.

b. Le tube est placé dans un *fourneau à combustion de Liebig;* ce fourneau (fig. 106) est en tôle, et il sert pour chauffer le tube à combustion à l'aide de charbons rouges; il a 70 à 80 centimètres de longueur, 7 à 8 centimètres de profondeur et environ 6 à 7 centimètres de largeur au niveau de son fond; ses parois latérales sont inclinées en dehors, de façon que leur écartement à la partie supérieure soit à


Fig. 105. — Nacelle en platine.

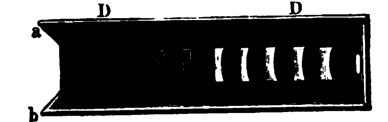


Fig. 106. — Fourneau à combustion.

peu près de 12 centimètres; il est fermé à une de ses extrémités par une paroi percée d'un trou circulaire assez grand pour qu'on puisse y passer le tube avec facilité, et à l'autre extrémité *ab* il est ouvert. Le fond offre l'aspect d'une grille à cause des fentes étroites qu'on y a découpées, et entre ces fentes sont rivées verticalement des lames de tôle forte *d*, dont le bord supérieur est découpé en demi-cercle, de façon à produire une sorte de rigole correspondant exactement avec l'ouverture pratiquée dans la paroi étroite; il faut en outre avoir deux écrans en tôle (*m* et *n*, fig. 104), dans lesquels sont pratiquées des sections qui permettent de les placer avec facilité sur le tube à combustion entre les parois latérales du fourneau. On pose ce dernier sur deux briques reposant elles-mêmes sur un support solide, et on lui donne, et par suite au tube à combustion qu'il renferme, une légère inclinaison en avant.

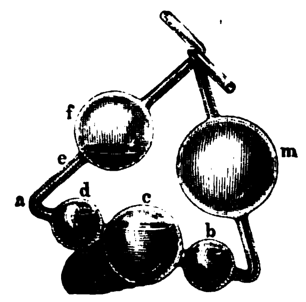


Fig. 107. — Tube à potasse de Liebig.

c. Tube ou *appareil à potasse de Liebig* (fig. 107). — On remplit ce tube avec une solution limpide de potase caustique pure, exempte de carbonate; pour cela, on plonge dans un vase contenant la lessive de potasse l'extrémité du tube de la grosse boule *m* (jamais l'autre), et, aspirant à l'aide d'un tube en caout-

chouc adapté sur le tube de la boule *f*, on remplit aux quatre cinquièmes à peu près les trois boules *b*, *c* et *d*. On nettoie les deux bouts du tube en dedans et en dehors avec un peu de papier buvard, et l'on réunit le tube avec les autres parties de l'appareil en le disposant de façon que le gaz passe toujours d'abord dans la grosse boule avant de pénétrer dans les autres. L'appareil doit être placé comme le montre la figure 107; c'est pour cela qu'on l'appuie d'un côté sur un petit morceau de bois, ce qui en même temps le rend plus solide. La lessive de potasse doit avoir un poids spécifique de 1,27; mais on peut la prendre plus concentrée, si elle ne contient pas d'alumine et de silice (*Frésénius*).

L'appareil à potasse construit par *Geissler* (fig. 108) se tient seul sans support sur les trois boules, et on le remplit de la même manière que celui de *Liebig;* le gaz y traverse trois fois la lessive de potasse, et toute projection de liquide au dehors est presque impossible; mais la solution ne communiquant pas dans les trois boules, il se fait facilement dans la première du bicarbonate de potasse, qui peut obstruer les tubes; à cause de cela aussi, il faut renouveler la solution alcaline plus souvent qu'avec l'appareil de *Liebig* (*Löwe*).



Fig. 108. — Tube à potasse de Geissler.

d. Tubes à chlorure de calcium. — Ce sont ordinairement des tubes de verre recourbés en U, que l'on remplit avec du chlorure de calcium de la manière suivante : On met d'abord dans chaque branche des petits morceaux mélangés de poudre grossière, puis des petits morceaux sans poudre et enfin des gros morceaux, que l'on recouvre avec un tampon de coton; on ferme ensuite les deux branches avec de bons bouchons, dans lesquels sont fixés des tubes en verre une fois recourbés à angle droit. De chaque côté, on coupe la portion du bouchon qui dépasse le tube, et on garnit celui-là avec de la cire à cacheter ou de la cire molle. Les tubes à chlorure de calcium ont aussi d'autres formes; ainsi, très fréquemment, ce sont des tubes droits munis d'un renflement sphérique ou ovale.

e. Gazomètre. — Le gazomètre (fig. 109) est en tôle vernie ou en verre, et dans ce dernier cas il est muni d'une armature métallique. Il se compose de deux vases, dont l'inférieur B est un cylindre fermé en haut et en bas, qui est en *d* muni d'un ajutage fermant avec

un bouchon à vis; par cet ajutage, on met le cylindre en communication avec l'appareil producteur de l'oxygène, afin de le remplir avec ce gaz. Le vase supérieur A est ouvert par en haut, et son fond repose sur quatre pieds, dont deux, *a* et *b*, sont des tubes; les deux autres, *c*, *c*, sont massifs et servent à soutenir le vase. Le tube *a* est ouvert aux deux bouts; il part du fond du vase supérieur et descend à une petite distance du fond du vase inférieur; l'autre tube *b* est également ouvert en haut et en bas : il débouche immédiatement au-dessous du couvercle de B, qui est un peu voûté, afin que l'on puisse expulser complètement avec de l'eau l'air contenu dans le vase B. Ce tube est pourvu d'un robinet, à l'aide duquel on ouvre ou l'on ferme le gazomètre, qui porte en *e* un robinet pour la sortie du gaz. Le tube *a* est aussi muni d'un robinet au moyen duquel on fait passer l'eau du vase supérieur dans l'inférieur, afin de déplacer l'oxygène renfermé dans le gazomètre.

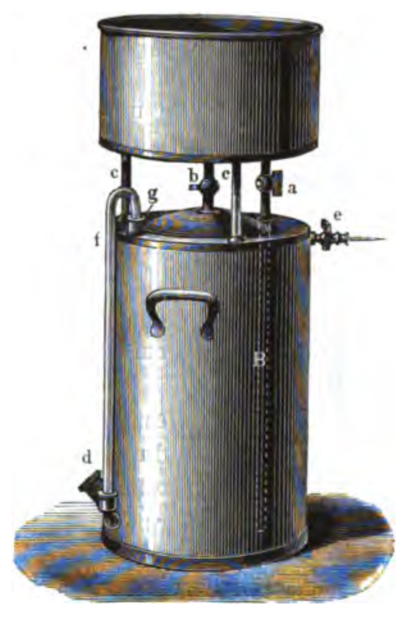


Fig. 109. — Gazomètre.

Pour remplir l'appareil, on procède comme il suit : Ayant fermé l'ajutage *d* et ouvert tous les robinets, on verse de l'eau pure dans le vase supérieur et on laisse le vase B se remplir, en ayant soin d'ajouter de temps en temps de l'eau en A, jusqu'à ce que le liquide commence à sortir par le robinet *e*. Lorsque le vase B est plein, on ferme tous les robinets, on place le gazomètre dans une cuve à eau, puis on dévisse le bouchon *d*, et, si alors tous les robinets ferment bien, il ne doit pas s'écouler d'eau; maintenant on adapte sur le tube adducteur du gaz un tuyau en caoutchouc que l'on introduit dans l'ajutage *d*, de façon qu'il pénètre à l'intérieur du vase B, et l'on met le gazomètre en communication avec l'appareil producteur du gaz. Lorsque, par suite de la pénétration du gaz dans le vase B, le niveau de l'eau est descendu jusque dans le voisinage de *d*, on en-

lève le tuyau en caoutchouc, on visse le bouchon de *d* au-dessous de la surface de l'eau, et le gazomètre est prêt pour l'expérience. On le retire de la cuve à eau, on essuie bien sa surface externe, et à l'aide d'un tuyau en caoutchouc, adapté en *e*, on le met en communication avec l'appareil à combustion.

Les gazomètres en tôle sont munis extérieurement d'un tube vertical en verre *f* qui fait connaître le niveau à l'intérieur du vase B.

Pour préparer l'oxygène on se sert ordinairement du chlorate de potassium : 100 grammes de ce sel donnent 27 litres de gaz.

Du chalumeau.

Le chalumeau est un des appareils les plus importants pour reconnaître les métaux par voie sèche, au moyen des réactions auxquelles ils donnent naissance sur le charbon ou en présence de certains sels (formation de verres diversement colorés); mais il ne convient que pour les essais qualitatifs, bien que dans quelques cas il puisse aussi être employé pour des déterminations quantitatives.

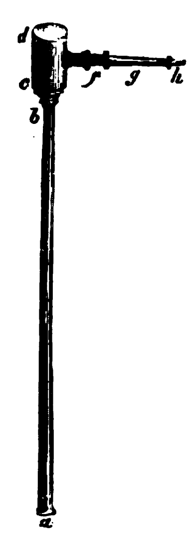


Fig. 110. — Chalumeau.

Le chalumeau, avec la forme sous laquelle il est actuellement le plus employé, était connu du chimiste suédois *Gahn*. Il consiste en un tube *ab* (fig. 110) long de 20 centimètres environ et muni à l'extrémité *a* d'une embouchure en corne, par laquelle on souffle directement avec la bouche; à l'autre extrémité *b* est adapté un réservoir cylindrique *cd*, ayant à peu près 20 millimètres de hauteur et 10 millimètres de diamètre, et portant en *f* un ajutage sur lequel se visse la pointe du chalumeau *g*, longue de 30 millimètres environ. Sur cette pointe s'adapte à frottement un petit cône en platine *h* (représenté isolément dans la figure 111 *b*), qui est percé suivant son axe; c'est cette partie du chalumeau que l'on maintient en contact immédiat avec la flamme. On a ordinairement deux cônes semblables, l'un avec un trou très petit et l'autre avec un trou plus grand. Le réservoir *cd* sert aussi bien pour arrêter l'humidité apportée par l'air venant de la bouche que pour

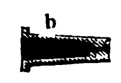


Fig. 111. Cône en platine de la pointe du chalumeau.

rendre le courant d'air aussi uniforme que possible. Le chalumeau est en laiton ou en argentan.

Toutes les flammes sont convenables pour le chalumeau, pourvu qu'elles soient assez grosses et qu'elles ne fument pas; ordinairement, on se sert de lampes alimentées avec de l'huile de navette ou d'olive. Le vase contenant l'huile est en tôle vernie; il est fixé à un support sur lequel on peut l'élever ou l'abaisser, et il est muni de deux ouvertures, que l'on peut fermer avec des bouchons à vis; l'une sert pour verser l'huile et l'autre pour recevoir le lamperon. La mèche placée dans ce dernier est coupée obliquement du côté où l'on place la pointe du chalumeau; on emploie des mèches de coton, comme celles qui servent pour les lampes à huile. La mèche est repliée quatre fois sur elle-même et adaptée dans le lamperon de façon qu'elle ne soit ni trop serrée ni trop lâche.

L'emploi du chalumeau demande un peu d'exercice; il ne faut pas souffler en faisant agir les organes de la respiration; les joues doivent simplement faire l'office de soufflet; on remplit la bouche d'air que l'on aspire par le nez, et l'on fait passer cet air dans le chalumeau en contractant les muscles des joues.

Dans toute flamme, on peut distinguer très nettement trois parties différentes. Au centre, en *aa'* (fig. 112), on remarque, immédiatement au-dessus de la mèche et autour de celle-ci, une partie sombre, de forme conique, qui est constituée par les gaz (hydrocarbures, oxyde de carbone) provenant de la décomposition de la matière grasse et qui ne peuvent brûler faute d'oxygène. Ce noyau obscur est entouré de tous côtés par une partie très brillante *feg*, dans laquelle pénètre une certaine quantité d'air atmosphérique qui brûle l'hydrogène des hydrocarbures; le carbone ainsi mis en liberté dans un état de division extrême est porté au rouge par la haute température résultant de la combustion, et c'est lui qui donne tout son éclat à cette partie de la flamme. Les particules de carbone sont ensuite transportées à l'extérieur de la partie éclairante par les vapeurs qui se dégagent sans interruption; elles arrivent ainsi en contact avec l'oxygène de l'air sans cesse renouvelé, et, comme elles sont encore incandescentes, elles brûlent en se transformant en acide carbonique; c'est ainsi que se produit tout autour de la partie éclairante une enveloppe peu apparente *dcb*, de



Fig. 112. Structure de la flamme d'une bougie.

couleur bleuâtre pâle, qui ne se compose que de produits de combustion gazeux et dans laquelle règne la plus haute température.

Si maintenant on dirige un courant d'air dans la flamme au-dessus de la mèche, celle-là se recourbe et prend la forme représentée par la figure 113 : elle se rétrécit et s'allonge en pointe, et la combustion n'a pas lieu seulement à l'extérieur autour de la flamme, mais encore à l'intérieur même; il résulte de là que la température de la flamme est considérablement élevée et que par suite celle-ci peut produire des effets beaucoup plus énergiques.

L'enveloppe extérieure peu éclairante de la flamme oxyde rapidement les corps oxydables que l'on y introduit, parce que la température y est élevée et l'air sans cesse renouvelé; c'est pourquoi on la nomme *flamme d'oxydation.*

Au contraire, la partie éclairante réduit les corps oxydés qui y sont introduits, parce que les particules de charbon incandescent, ainsi que l'hydrogène carboné non décomposé, enlèvent l'oxygène aux oxydes, et pour cette raison cette partie de la flamme est appelée *flamme de réduction.*

Pour produire une *flamme d'oxydation* très intense, on introduit un peu la pointe du chalumeau dans la flamme, et, avec une petite flamme, on souffle plus fortement; l'air et les gaz de la combustion se mélangent intimement : il se forme une flamme conique très allongée, dans l'intérieur de laquelle on remarque un cône bleuâtre seulement un peu brillant vers l'extrémité; la pointe du cône est la partie la plus chaude, et c'est là que l'on place les corps qui doivent être fondus; ce cône est entouré d'une zone mince à peine visible, dans laquelle on place, devant la pointe u cône intérieur, les corps à oxyder, parce qu'ici l'air se trouve en quantité suffisante (fig. 114). Pour avoir la *flamme de réduction* (fig. 113), on projette dans la flamme, qui ne doit pas être trop faible, un courant d'air modéré, en plaçant le chalumeau un peu plus haut et de façon qu'il ne pénètre pas du tout dans la flamme; e courant d'air passe alors au-dessus de la mèche. De cette façon,

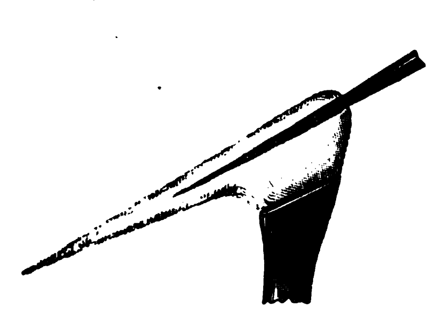


Fig. 113. — Flamme de réduction.

le mélange des gaz de la combustion avec l'air est moins complet, et il reste une flamme éclairante contenant du carbone derrière un noyau sombre dans la pointe duquel, en l'absence d'air atmosphérique, les corps oxydés sont dépouillés de leur oxygène.

Pour produire la flamme de réduction, la mèche ne doit être ni trop grosse ni trop petite, parce que dans le premier cas elle donne une flamme fuligineuse et que dans le second la partie éclairante est trop petite; la substance à essayer doit toujours être entourée par cette partie de la flamme, tout en ne se servant cependant que de sa pointe, à cause de la haute température qui y règne. Pour les deux



Fig. 114. — Flamme d'oxydation.

flammes, la mèche doit toujours être coupée parallèlement au lamperon et bien mouchée, afin d'éviter la formation de noir de fumée.

Des bougies de cire avec une grosse mèche sont tout aussi convenables que l'huile; mais les chandelles de suif coulent trop et ne permettent pas de travailler proprement; ce qu'il y a de mieux, lorsque c'est possible, c'est d'employer le gaz, qui, au point de vue de la propreté du travail, est supérieur à tous les autres combustibles. Les figures 113 et 114 représentent des flammes de gaz.

Pour essayer les substances au chalumeau, on les place sur des ***supports***, qui sont ordinairement du ***charbon***, des ***fils*** ou des ***lames de platine***.

Nous avons seulement l'intention de nous occuper des métaux dont la présence doit être recherchée à l'aide du chalumeau, et c'est pour cela que nous faisons abstraction des autres éléments qui peuvent être découverts par ce moyen; nous serions entraîné trop

loin si nous traitions d'une manière approfondie cet objet, dont la description détaillée appartient à l'*art de l'essayeur au chalumeau*[1].

Lorsqu'il s'agit de *réduire* le corps soumis à l'essai ou bien d'essayer sa fusibilité, on se sert du *charbon* comme support. Il faut prendre du charbon bien cuit, de bois de tilleul ou de sapin, si c'est possible; on choisit des morceaux non fendus et sans nœuds; à l'aide d'une scie, on les façonne en parallélipipèdes de 10 à 15 centimètres de longueur et de 3 à 4 centimètres de largeur et de hauteur, et en soufflant dessus on fait tomber toute la poussière adhérente; on se sert seulement des faces qui sont tangentes aux couches annuelles concentriques. On trouve dans le commerce des morceaux de charbon artificiel fabriqués avec de la poudre de charbon, dont on peut très bien se servir à défaut de bon charbon de bois. Le charbon de bois est infusible; il contribue à élever la température; il est poreux et il absorbe facilement les corps fusibles, comme le carbonate de sodium; il favorise la réduction des oxydes dans la flamme intérieure du chalumeau, et, comme il conduit mal la chaleur, les essais peuvent y être portés à une bien plus haute température que sur tout autre support, et cependant il peut être tenu dans la main. On ne se sert que des grandes faces du morceau de charbon, dans lesquelles on creuse de petites cavités coniques destinées à recevoir l'essai, et l'on peut facilement utiliser les deux faces opposées d'un même charbon. Comme support, le charbon offre encore d'autres avantages particuliers. Ainsi, lorsque des métaux volatils sont traités dans la flamme de réduction, ils se volatilisent en partie, s'oxydent en traversant la flamme extérieure, et l'oxyde se dépose sous forme d'anneau ou de tache circulaire autour de la cavité où l'essai est traité; quelques-unes de ces taches ont des couleurs particulières, qui permettent de reconnaître les métaux qui leur ont donné naissance. On nomme *enduit* la tache ainsi produite.

Fig. 115. Fil de platine.

Dans les cas où le corps à essayer doit être traité dans la flamme d'oxydation, on se sert comme support du *fil* ou de la *lame de platine*. On choisit un fil de platine de la grosseur d'un fil de clavecin, on le coupe en morceaux de 10 centimètres de longueur, que l'on recourbe à chaque bout en forme de crochet ou d'anneau

[1] Voyez Terreil, *Traité pratique des essais au chalumeau*. Paris, 1875.

(fig. 115). Pour se servir de ces fils, on mouille un peu l'un des anneaux, on le plonge dans le fondant réduit en poudre, on fond celui-ci à l'aide du chalumeau, jusqu'à ce que la *perle* ainsi produite soit transparente et incolore, on laisse refroidir, on humecte un peu la perle, on met la partie humide en contact avec la poudre de la substance à essayer, puis on fait fondre de nouveau complètement dans la flamme extérieure ou intérieure du chalumeau.

La lame de platine est presque exclusivement employée pour reconnaître le manganèse par fusion avec du carbonate de sodium, qu'il colore en vert bleu. On se sert dans ce but d'une toute petite cuillère de platine fixée à un manche en bois. Les substances contenant de l'oxyde de chrome donnent avec le carbonate de sodium et le chlorate de potassium, par suite de formation d'acide chromique, une masse fondue de chromate jaune de potassium.

On se sert de ***tubes ouverts*** (fig. 116), ayant environ 15 centimètres de longueur et 5 à 6 millimètres de diamètre intérieur, pour expulser de leurs combinaisons des corps volatils, comme le soufre ou l'arsenic, et alors très souvent on reconnaît ces corps à leur odeur; ils se subliment aussi en partie à l'intérieur des tubes, et le sublimé sert également à les faire reconnaître. Afin d'empêcher la substance de glisser et de sortir du tube, il est convenable de recourber celui-ci à angle obtus à une de ses extrémités. Le tube est chauffé au-dessus d'une lampe, ou à l'aide du chalumeau s'il faut plus de chaleur; afin que le courant d'air traverse facilement le tube, il faut toujours tenir celui-ci incliné, la branche inférieure contenant la substance étant tournée par en bas.



Fig. 116. — Tube ouvert.

Les ***tubes fermés à un bout***, longs de 10 centimètres à peu près et de même diamètre que les précédents, ou de ***petits ballons***, ou de petits tubes de verre soufflés en boule à une extrémité, sont employés, quand on a affaire à des substances décrépitant fortement, pour chauffer celles-ci, ou pour en expulser l'eau, ou pour les sublimer, si l'on ne doit pas brûler ou oxyder partiellement un corps volatil.

Des réactifs.

Suivant la manière dont sont effectués les essais, nous distinguons les réactifs pour la voie sèche, les réactifs pour la voie humide et les réactifs pour le chalumeau.

A. — Réactifs pour la voie sèche.

Les réactifs pour la voie sèche sont nommés *fondants*, et, suivant leur mode d'action, nous distinguons les fondants en :

a. Réducteurs,
b. Oxydants,
c. Dissolvants,
d. Précipitants,
e. Concentrants,
f. Volatilisants,
g. Couvrants ou *couvertures*, qui sont destinés à empêcher l'accès de l'air.

Fondants réducteurs. — Ces fondants contiennent tous de grandes quantités de carbone, à l'aide duquel l'oxygène doit être enlevé aux oxydes; les oxydes doivent par conséquent être désoxydés, c'est-à-dire réduits. A ce groupe appartiennent les substances suivantes :

1° *Charbon de bois* et *coke*. — Ils sont ordinairement employés en poudre ou en petits morceaux ; le coke doit être pauvre en cendre et autant que possible exempt de soufre. Le charbon et le coke sont finement pulvérisés, tamisés et conservés dans un flacon à poudre ; dans les essais de fer et d'étain, on emploie, au lieu de poudre de charbon, des creusets brasqués (revêtus intérieurement de charbon ; voy. p. 56).

2° *Graphite*. — Le graphite laisse ordinairement un résidu considérable de cendre incombustible, et c'est pour cela qu'il faut avoir soin d'employer du graphite lévigué aussi onctueux au toucher que possible, c'est-à-dire du graphite raffiné de la meilleure sorte. Le graphite est plus difficilement combustible que le charbon et le coke, ce qui fait que son action est de plus longue durée, et pour cette raison on l'emploie surtout dans les grillages réducteurs.

Le graphite impur est débarrassé de ses éléments réfractaires

d'après le procédé indiqué par *Brodie :* on le mélange avec 6 0/0 de son poids de chlorate de potassium, on arrose le mélange avec un poids double d'acide sulfurique et l'on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chloreux; on ajoute ensuite un peu de fluorure de sodium, qui volatilise la silice sous forme de fluorure de silicium, puis on lave bien le résidu par décantation, on le dessèche et on le chauffe au rouge dans un creuset; la masse se boursoufle beaucoup et se réduit en une poudre très fine. Ce procédé d'épuration est un peu coûteux.

La méthode indiquée par *Bessel* [1] est plus simple et moins dispendieuse. On mélange très intimement le graphite brut impur avec 1 à 10 pour 100 d'une substance non miscible à l'eau ou insoluble dans ce liquide, par exemple de la graisse, de l'huile, du pétrole, de la résine, de l'ozokérite, de la cire, de la paraffine, etc., et l'on introduit le mélange dans de l'eau, que l'on fait bouillir vivement. Les lamelles de graphite montent à la surface, tandis que les substances terreuses restent au fond; on enlève le graphite flottant à la surface et on le dessèche. Ce procédé d'épuration est surtout convenable pour les variétés lamelleuses.

Le tableau suivant fait connaître la composition de différents échantillons de graphite.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Carbone..........	46,70	57,56	56,75	56,75	65,23	70,38	72,18	25,79
Silice.............	27,28	22,11	22,25	21,69	18,66	16,45	14,44	37,36
Alumine..........	9,91	8,88	9,25	9,52	10,07	8,70	6,61	15,62
Peroxyde de fer..	5,37	4,14	3,66	3,52	1,44	1,84	2,28	8,34
Protoxyde de fer..	0,36	0,44	0,42	0,38	»	»	»	»
Chaux............	0,56	0,44	0,31	0,46	0,18	0,39	0,15	0,81
Magnésie.........	0,62	0,49	0,40	0,40	0,38	0,28	0,53	1,37
Potasse...........	2,14	1,31	2,04	1,78	0,49	0,25	1,02	2,24
Soude............	0,29	0,20	0,31	0,30	0,13	0,11	0,10	1,47
Sulfure de fer.....	2,00	0,99	1,46	1,81	»	»	»	»
Acide sulfurique...	0,78	0,33	0,36	0,48	»	»	traces	traces
Acide phosph.....	»	traces	traces	traces	0,06	0,03	traces	traces
Eau et perte......	3,99	3,02	2,79	3,11	1,98	2,00	1,31	5,37
Cendres..........	48,23	38,77	39,78	39,38	indét.	indét.	indét.	68,31

1, 2, 3 et 4, échantillons de la *Société Eggert et* Cie, de *Mugrau* en Bohême, analysés par *Eschka* [2].

5, échantillon de *Trieben* en Styrie, analysé par *L. Schneider* [3].

[1] *Polytechnische Notizblatt*, 1878, n° 3.
[2] *Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch*, t. XVI, p. 272.
[3] *Ibid.*, t. XXIV, p. 339.

6, échantillon de *Kraisersberg* en Styrie, analysé par *L. Schneider*[1].

7, échantillon de la *Société Eggert et* Cie, de *Mugrau*, analysé par *L. Schneider*[2].

8, échantillon de *Lichtenau*, dans la Basse-Autriche, analysé par *Eschka*[3].

3° *Farine de froment et amidon.* — A une haute température, ces substances séparent le carbone dans un état de division extrême et ont par suite une action réductrice très énergique; elles ne sont jamais employées seules, mais mélangées avec du carbonate de sodium ou de potassium.

4° *Bitartrate de potassium* $\left(2 \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} C^4H^4O^6\right)$. — Il est peu employé, parce qu'il donne des scories difficilement fusibles, à cause de la chaux qui s'y trouve contenue; il a aussi une action réductrice très énergique, et on s'en sert lorsqu'une forte réduction est nécessaire avec peu de fondant.

5° *Flux noir* ($K^2CO^3 + C$) et *mélange de carbonate de potassium et de farine.* — Il sera question plus loin de ces fondants.

6° *Sucre, suif, colophane.* — Ces corps se boursouflent fortement lorsqu'on les chauffe, et ils sont peu employés.

7° *Cyanure de potassium* (KCAz ou KCy). — Il agit énergiquement; mais il est très vénéneux, et c'est pourquoi il vaut mieux ne pas l'employer.

Fondants oxydants. — Ils sont destinés à produire le contraire des fondants réducteurs; par l'oxygène qu'ils renferment, ils favorisent l'oxydation de certaines combinaisons métalliques à une haute température et ordinairement sous l'influence de l'air atmosphérique, ou même ils la produisent complètement. A ce groupe appartiennent les substances suivantes :

1° *Azotate de potassium* et *azotate de sodium*, salpêtre de potasse et salpêtre de soude ($KAzO^3$ et $NaAzO^3$). — Ils agissent par l'oxygène de l'acide azotique; en présence des métaux, ils se transforment en nitrites, et en présence des sulfures métalliques ils sont convertis en sulfates. Le salpêtre que l'on rencontre dans le commerce est ordinairement impur, mais on peut le purifier par plusieurs cristallisations; il doit être exempt de sulfates, parce que ceux-ci donnent lieu à la formation de sulfures métalliques, lorsqu'un

[1] *Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch*, t. XXIV, p. 329.
[2] *Ibid.*, t. XXIII, p. 366.
[3] *Ibid.*, t. XVII, p. 369.

pareil salpêtre est employé pour la préparation du flux noir.

2° *Litharge* (PbO). — La plus convenable est la litharge rouge; on la réduit en une poudre fine, que l'on tamise; elle doit être exempte d'argent; et, si elle renferme de ce métal, il faut en déterminer la quantité.

Avec de la litharge contenant de l'argent, on peut préparer une litharge pauvre en argent ou n'en contenant pas du tout; à cet effet, on fond la substance impure dans un creuset d'argile réfractaire et on ajoute par petites portions et de temps en temps du charbon en poudre fine; une partie de la litharge est ainsi réduite; les particules de plomb produites à la surface tombent au fond et enlèvent à la litharge en traversant la masse fondue l'argent, qui est peu à peu absorbé complètement par le plomb. L'opération terminée, on détermine la teneur en argent de la litharge ainsi purifiée, et l'on peut, si c'est nécessaire, répéter le même traitement. En réduisant par le charbon de la *litharge exempte d'argent* ainsi préparée, on obtient du *plomb sans argent*.

Mais, si l'on a à sa disposition du plomb exempt d'argent, par exemple du plomb de Villach, il est plus simple de s'en servir pour préparer la litharge; dans ce but, on fond du salpêtre dans un creuset en fer, et, en agitant continuellement, on y ajoute par portions un poids double de plomb de Villach granulé; on élève ensuite la température jusqu'au rouge et on l'y maintient pendant une demi-heure. On lessive la masse refroidie, on la lave bien et on la dessèche; la lessive, dépouillée de l'oxyde de plomb dissous au moyen d'un courant d'acide carbonique, donne du nitrite de potassium, que l'on emploie pour la séparation du cobalt et du nickel.

L'oxyde de plomb abandonne très facilement son oxygène; il oxyde les métaux et les sulfures métalliques, ainsi que les substances organiques (les combustibles); lui-même est en même temps réduit, et le plomb ainsi mis en liberté absorbe les métaux nobles contenus dans la masse fondue; mais il agit aussi mécaniquement; étant très fusible et très fluide, une fois fondu, il favorise la fusion des oxydes difficilement fusibles préexistants ou produits pendant l'opération, et cela sans former avec eux de combinaisons chimiques. Le *blanc de plomb* est rarement employé à la place de la litharge; il est fréquemment falsifié par addition d'autres substances [1].

[1] Voyez R. Wagner et L. Gautier, *Nouveau traité de chimie industrielle*, 2e édition, t. I, p. 146, et P. Bolley, *Manuel d'essais*, 2e édition, p. 393.

FONDANTS DISSOLVANTS. — Ils sont destinés à produire la scorification des terres et des oxydes métalliques étrangers contenus dans la substance soumise à l'essai; suivant la nature de la gangue des minerais, on emploie comme dissolvants des fondants *acides* ou des fondants *basiques*.

Les *fondants acides* servent pour dissoudre les terres et les oxydes métalliques ; ce sont les corps suivants :

1° *Quartz* (SiO^2). — On chauffe au rouge du quartz pur comme celui qui est employé dans les verreries, et on l'étonne dans l'eau ; après quoi on le pulvérise et on le passe sur un tamis fin.

2° *Poudre de verre*. — Pour l'obtenir, on chauffe au rouge du verre tout à fait exempt de plomb, on l'étonne dans l'eau, on le broie et on le tamise; la poudre de verre ne contient, outre des alcalis et de la chaux, que de très petites quantités d'autres bases.

3° *Borax* ($Na^2Bo^4O^7 + 10H^2O$ à l'état cristallisé). — Pour obtenir le borax calciné ou *verre de borax*, on introduit par petites portions du borax cristallisé dans un creuset chauffé au rouge, et, lorsque la masse a cessé d'écumer et qu'elle est limpide et en fusion tranquille, on la verse dans une bassine en métal bien propre. Après le refroidissement, la masse vitreuse et anhydre est cassée, pulvérisée et tamisée.

Le borax est très fusible, et non seulement il sert pour combiner les bases étrangères de la substance essayée, mais encore il agit, à cause de sa grande fluidité, comme dissolvant de la silice et des silicates ; il se combine très facilement avec les oxydes métalliques, et des borates formés on ne peut expulser par volatilisation l'acide borique que par une haute température longtemps soutenue, ce qui occasionne une grande dépense de combustible, et pour cette raison son emploi n'est pas à recommander dans les essais de fer, par exemple.

4° *Argile* sous forme de *kaolin* ($[SiO^3]^3Al,^2Al^2O^5H^4$ ordinairement) aussi pur que possible. — Même à l'état pur, elle offre une composition très variable; elle est difficilement fusible, et généralement elle n'est employée que dans les essais de fer. Sa composition doit être connue, parce que la quantité à employer comme fondant dépend de cette composition; elle contient généralement plus de 50 p. 100 de silice et 30 p. 100 d'alumine.

Les *fondants basiques* servent pour combiner la silice, les alcalins servent aussi pour dissoudre la plupart des oxydes métalliques ; tels sont :

1° *Carbonate de potassium et carbonate de sodium* (K^2CO^3 et Na^2CO^3) purifiés et calcinés. — La potasse du commerce est ordinairement impure, et elle contient habituellement comme éléments nuisibles pour les essais : des sulfates, des chlorures métalliques, de la silice, des alcalis caustiques, des sulfures alcalins, et parfois aussi des terres.

Si l'on a du salpêtre et du bitartrate de potassium purs, on prépare le fondant appelé *flux blanc* en faisant détoner un mélange à parties égales de ces deux sels; le flux blanc est essentiellement formé de carbonate de potassium; mais ordinairement il renferme aussi un peu d'azotate alcalin. La détonation s'effectue dans un pot en fer chauffé au rouge, dans lequel on projette le mélange par cuillerées; on pulvérise le produit obtenu et on le conserve dans des flacons bien bouchés.

Le *carbonate de sodium et de potassium* est plus facilement fusible que chacun des deux carbonates pris isolément; on le prépare en mélangeant 13 parties de carbonate de potassium purifié et calciné avec 10 parties de carbonate de sodium pur calciné; les deux sels sont préalablement pulvérisés.

2° Le *flux noir* ($K^2CO^3 + C$) est un mélange intime de carbonate de potassium et de charbon dans un état de division extrême, que l'on obtient en faisant détoner, comme il a été dit plus haut, un mélange de 2 à 3 parties de bitartrate de potassium avec 1 partie de salpêtre; on pulvérise la masse encore chaude, on la tamise, et on la conserve dans des flacons à poudre bien bouchés. Par suite de l'oxydation du carbone de l'acide tartrique de la crème de tartre par l'acide azotique, il se forme du carbonate de potassium, et le charbon en excès se sépare sous forme d'une poudre très fine, ce qui fait que l'on obtient un mélange très homogène; plus on prend de bitartrate par rapport au salpêtre, plus il se sépare de carbone et plus le produit est noir; cependant une trop grande quantité de charbon ne vaut rien, parce que la masse devient plus difficilement fusible. Plus la réduction doit être énergique, plus on doit prendre de crème de tartre; cependant la proportion de 1 : 3 ne doit pas être dépassée.

Le flux noir sert en même temps comme dissolvant réducteur et précipitant. S'il doit être employé dans les essais de cuivre, il doit être exempt de sulfates, et, lorsqu'on n'a pas un flux remplissant cette condition, on peut le remplacer par un mélange de carbonate de potassium ou de sodium avec 15 à 20 0/0 de farine.

3° *Chaux* caustique ou carbonatée (CaO ou $CaCO^3$). — On pulvérise des déchets de marbre de Carrare, que l'on peut se procurer à peu de frais dans le commerce, ou bien on emploie de la craie lévigúée; mais cette dernière est volumineuse et par suite moins convenable. Pour beaucoup d'usages, les morceaux de marbre doivent d'abord être cuits, puis éteints et recuits (chaux caustique) et ensuite pulvérisés. La chaux doit se dissoudre sans résidu dans les acides.

4° *Spath fluor* ($CaFl^2$). — C'est un excellent fondant, principalement pour les essais de fer, parce que le calcium qu'il renferme scorifie une partie de la silice, tandis que le fluor volatilise l'autre partie; il diminue par conséquent la quantité de la scorie. Le spath fluor est par lui-même difficilement fusible; mais, une fois en fusion, il est très fluide, et par suite, au point de vue mécanique, il favorise la séparation des masses fondues d'après leur poids spécifique. Il fond plus facilement avec les sulfates terreux. Le spath fluor doit être exempt de quartz et de sulfures métalliques; on le conserve également sous forme d'une poudre fine.

5° Les *battitures de fer* et le *peroxyde de fer* (Fe^3O^4 et Fe^2O^3) servent pour protéger le cuivre dans les essais de ce métal, parce que l'oxyde de fer a pour les dissolvants une affinité plus forte, et le fer est scorifié plus tôt que le cuivre.

6° *Oxyde de plomb* ou *litharge* (PbO). — Il a été déjà question précédemment de l'action de cette substance. Le blanc de plomb du commerce est ordinairement falsifié avec du sulfate de baryum ($BaSO^4$), et pour cette raison on ne doit pas recommander son emploi.

Fondants précipitants. — Ils produisent la séparation des métaux de leurs combinaisons sulfurées. Ce sont :

1° Le *fer*, sous forme de fil ou de limaille.

2° Le *cyanure* et le *ferrocyanure de potassium* ($KCAz$ et $FeCy^6K^4 + 3H^2O$); ils décomposent tous les deux les sulfures métalliques, même à basse température; le prussiate jaune de potasse fondu avec des flux alcalins sépare du fer métallique dans un état de division extrême, qui alors décompose avec une grande énergie les sulfures alcalins;

3° Les *carbonates alcalins* et les *alcalis caustiques*, ainsi que le *flux noir;* ils décomposent, en formant des sulfites, des hyposulfites et des sulfates, les sulfures métalliques, les uns complètement (cinabre et blende), les autres en partie (galène et sulfure d'antimoine); c'est pourquoi dans ce dernier cas une addition de fer est nécessaire.

Fondants concentrants. — Dans ces fondants doit être rassemblé un métal déterminé ou une combinaison métallique; en emploie comme tels :

1° Le *plomb* (Pb) à l'état granulé pour les métaux nobles, plus rarement pour le cuivre. — Pour le premier usage, le plomb doit être exempt d'argent et d'or, et pour le second il ne doit pas contenir de cuivre, ou bien la teneur en ces métaux étrangers doit être préalablement exactement déterminée. Outre le plomb granulé, on emploie aussi fréquemment du plomb réduit en lames à l'aide du marteau ou du laminoir; on peut aussi à la place du métal se servir d'oxyde de plomb pur, mélangé avec la quantité nécessaire de poudre de charbon.

Pour préparer le plomb granulé, on fond environ un kilogramme de plomb, on le laisse un peu refroidir, puis on le verse dans une auge en bois enduite de craie; on secoue ensuite ce vase et on projette la masse en l'air de temps en temps; sous l'influence de ces manœuvres, le plomb, de liquide qu'il était primitivement, devient peu à peu pâteux, se divise et enfin se solidifie; il ne reste plus maintenant qu'à séparer par tamisage les petits grains d'avec les gros, et l'on conserve les premiers pour l'usage.

2° Le *fer sulfuré* ou *pyrite de fer* (FeS^2) réduit en poudre. — Il doit être exempt de cuivre, parce qu'il est généralement employé comme concentrant dans l'essai des minerais de cuivre pauvres en soufre; à sa place, on emploie aussi, bien que rarement, du soufre en poudre ou des fleurs de soufre. Le fer de la pyrite agit favorablement dans les essais de cuivre, en empêchant la scorification de ce dernier.

3° L'*argent* (Ag). — Il est employé dans les essais d'or pour préparer un alliage d'or et d'argent ayant une teneur en or déterminée, alliage qui sert pour la séparation de l'or. L'argent chimiquement pur sert pour les contre-essais ou la fixation du titre des liqueurs dans les essais d'argent par voie humide.

4° L'*or* (Au). — Il est rarement employé; on s'en sert pour les substances très pauvres dans les essais pour cuivre ou nickel.

5° L'*antimoine* et l'*arsenic* (Sb et As). — Ils sont tous les deux employés à l'état pulvérulent dans les essais de cuivre pour la concentration de ce métal lors de la fonte pour cuivre noir et pour empêcher la scorification du cuivre lors du raffinage.

Fondants volatilisants. — On emploie comme tels :

1° Le *charbon*, le *coke* ou le *graphite* dans les grillages réducteurs des sulfates, arséniates, etc.;

2° Le *sel marin* ($NaCl$), pour volatiliser l'antimoine et l'arsenic sous forme de chlorures;

3° Le *carbonate d'ammonium* ($[AzH^4]^4C^3O^8$), qui décompose les sulfates avec formation de sulfate d'ammonium volatil et est employé dans les grillages oxydants.

Couvertures. — Ce sont :

1° Le *verre*, employé dans les essais pour matte et dans l'essai des combustibles d'après le procédé de *Berthier;*

2° Le *sel marin;* on s'en sert dans la plupart des fusions, à cause de sa facile fusibilité ; il forme sur les matières traitées une couverture liquide qui protège l'échantillon non encore fondu contre le contact de l'air, et, à cause de sa grande fluidité, lorsque l'essai vient à bouillonner, il ramène dans la masse en fusion toutes les particules restées adhérentes aux parois du vase. Le sel marin doit être exempt de sulfates. On emploie du sel gemme pur ou du sel ordinaire, que l'on chauffe au rouge sombre dans une bassine en fer couverte, afin d'éliminer l'eau qui se trouve interposée entre ses molécules et de l'empêcher de décrépiter; après quoi, on le pulvérise finement, et on le conserve dans un flacon à poudre bien bouché.

B. — Réactifs pour la voie humide.

Les réactifs employés pour les essais par voie humide doivent être chimiquement purs, car ce n'est qu'à cette condition qu'on peut avoir confiance dans les résultats. Ce sont :

a. Des *dissolvants*,

b. Des *précipitants*,

c. Des *oxydants*,

d. Des *réducteurs*,

e. Des *liqueurs titrées*,

f. Des *désagrégeants*,

Comme *dissolvants* on emploie :

1° L'*acide chlorhydrique* (HCl). — Il sert pour dissoudre un très grand nombre de corps, et, à l'exception de la silice, il dissout toutes les terres et la plupart des oxydes et des sulfures métalliques ; lors de la formation des chlorures métalliques, il se dégage de l'hydrogène

ou de l'hydrogène sulfuré. Comme réactif spécial, il sert pour la précipitation de l'argent et dans l'essai du peroxyde de manganèse pour dégager du gaz chlore, dont on mesure la quantité devenue libre; il sert aussi dans les essais de fer, d'après *Fuchs*, pour dissoudre l'oxyde de cuivre qui se forme.

2° L'*acide azotique* ($HAzO^3$). — Il est employé pour dissoudre et en même temps pour oxyder aux dépens de son oxygène les métaux et les sulfures métalliques ainsi que les oxydes peu élevés. Il sert aussi comme dissolvant spécial dans quelques essais de cuivre, parce qu'il fournit avec l'ammoniaque de beaux sels doubles colorés en bleu pur; dans le dosage électrolytique du cuivre on en fait également usage.

3° L'*acide sulfurique* (H^2SO^4). — Il sert comme dissolvant, et surtout à cause de sa grande affinité pour les bases pour déplacer d'autres acides de leurs combinaisons, afin d'obtenir des solutions de sulfates (essais de cuivre d'après la méthode suédoise modifiée), et comme réactif spécial pour la séparation et le dosage du plomb.

4° *Eau régale* préparée avec 1 partie d'acide azotique pur et 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique pur. — Elle constitue, à cause du chlore libre qu'elle renferme, notre dissolvant le plus énergique, et elle sert en même temps pour l'oxydation des sulfures métalliques et la suroxydation des oxydes.

5° L'*acide acétique* ($C^2H^4O^2$) ou les acétates. — Ils servent pour transformer en acétates quelques combinaisons métalliques (essais de zinc et de cuivre d'après *Galetti*) et en séparer d'autres sous forme de sels basiques (peroxyde de fer et alumine).

6° L'*eau* (H^2O). — Elle est employée comme dissolvant simple pour beaucoup de sels, ainsi que pour étendre et pour préparer des liquides à un degré de concentration déterminée.

7° L'*ammoniaque caustique* (H^3Az ou Am) seule ou mélangée avec du carbonate d'ammonium. — Elle sert pour précipiter quelques oxydes métalliques et pour séparer de ceux qui y sont solubles ceux qui sont précipités par l'ammoniaque (fer et plomb d'avec cuivre et zinc).

Comme *précipitants*, on emploie : l'acide chlorhydrique et les chlorures métalliques, l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins, le ferrocyanure de potassium, les sulfocyanures alcalins, le sulfate de protoxyde de fer, puis quelques métaux, comme le fer et le zinc.

Comme *oxydants*, on se sert de l'acide azotique, du chlorate de potassium, du permanganate de potassium, etc.

Comme *réducteurs*, on emploie le fer, le zinc, l'hyposulfite de sodium, le protochlorure de cuivre, le protochlorure d'étain, le cyanure de potassium.

Comme *liqueurs titrées*, on se sert de dissolutions contenant une quantité exactement connue d'une substance réagissant sur des métaux connus ; quelques-unes des substances mentionnées précédemment servent à préparer ces dissolutions. Les réactifs usités dans les analyses volumétriques seront indiqués ultérieurement à propos des différents essais et dosages pour lesquels ils sont employés, et leur méthode de préparation sera également décrite.

Comme *désagrégeants* et *décomposants*, on emploie :

1° Le *carbonate de potassium et de sodium* ($K^2CO^3 + Na^2CO^3$), dont la préparation a déjà été indiquée et à la place duquel on peut aussi se servir du flux blanc, si l'on emploie pour sa préparation du sulfate de sodium et de la crème de tartre ;

2° Le *bisulfate de potassium* ($K^2S^2O^7$), qui est rarement employé ; il sert par exemple pour la désagrégation du fer chromé ;

3° L'*acide phosphorique* et les *fluorures métalliques*, par exemple la cryolithe, qui sert pour la désagrégation des scories.

C. — Réactifs pour le chalumeau.

Dans les essais au chalumeau, on ne se sert que d'un petit nombre de réactifs, que nous connaissons déjà en partie.

1° Le *carbonate de sodium* est très facilement fusible, et, lorsqu'on traite sur le charbon dans la flamme intérieure du chalumeau des substances oxydées mélangées avec ce réactif, les substances sont mises en contact plus intime avec le charbon, et leur réduction est ainsi facilitée. Les métaux réduits pénètrent dans les pores du charbon, et c'est pourquoi on gratte avec un couteau toutes les parois de la cavité, afin d'enlever toutes les particules de la substance ; on broie ensuite le tout dans un petit mortier, et l'on sépare le charbon des parcelles métalliques par lévigation ; celles-ci tombent au fond de l'eau sous forme de paillettes. Le carbonate de sodium sert aussi comme dissolvant, et il constitue en même temps le réactif le plus sensible pour reconnaître le manganèse.

2° Un *mélange à parties égales de carbonate de sodium et de cyanure de potassium* offre une action réductrice beaucoup plus éner-

gique que le carbonate de sodium seul, et il est surtout employé pour la réduction des oxydes très difficilement réductibles, comme l'oxyde d'étain ; il pénètre très facilement dans le charbon, et il laisse à la surface les globules métalliques très purs.

3° *Borax*. — Il est employé en poudre et calciné. Il dissout très facilement les oxydes métalliques, et il chasse les acides moins volatils de leurs combinaisons. Lorsqu'on s'en sert, il faut observer si les perles produites sur le fil de platine avec les substances à essayer sont transparentes, si par le refroidissement elles conservent leur transparence, si elles sont colorées, et si elles se comportent de la même manière dans la flamme extérieure et dans la flamme intérieure.

4° Le *sel de phosphore* ($HNaAzH^4PhO^4 + 4H^2O$, à l'état cristallisé) donne avec quelques oxydes métalliques des verres colorés plus beaux que ceux fournis par le borax, et il s'emploie de la même manière que ce dernier, mais en faisant attention de faire la boucle du fil de platine plus petite et plus étroite; sans quoi, la perle n'y adhérerait pas.

5° L'*azotate de cobalt* ($CoAz^2O^6 + 6H^2O$, à l'état cristallin) donne avec quelques oxydes infusibles, comme la magnésie, l'alumine et l'oxyde de zinc, des combinaisons offrant des couleurs caractéristiques.

D'après *Frésénius*, on le prépare de la manière suivante : On fond dans un creuset de Hesse 3 parties de bisulfate de potassium et on y jette par petites portions une partie de minerai de cobalt bien grillé et réduit en poudre fine. La masse s'épaissit et devient pâteuse; on chauffe alors plus fort, jusqu'à ce qu'elle devienne fluide, et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que tout l'excès d'acide sulfurique soit évaporé. On retire la masse du creuset avec une spatule, on la pulvérise après refroidissement, on la fait bouillir avec de l'eau et l'on filtre la solution rouge rose; afin d'éliminer les dernières portions de fer, on mélange la solution avec une petite quantité de carbonate de sodium, assez pour qu'il se précipite un peu de carbonate de cobalt; on fait bouillir et l'on filtre. On fait bouillir le liquide filtré, on le précipite à l'ébullition avec du carbonate de sodium, on lave bien le précipité et on le met encore humide dans un excès d'acide oxalique; on lave bien l'oxalate de cobalt, on le dessèche et on le chauffe au rouge dans un tube de verre au milieu d'un courant d'hydrogène. Le cobalt métallique ainsi obtenu est

lavé d'abord avec de l'eau contenant de l'acide acétique, puis avec de l'eau pure; il est ensuite dissous dans l'acide azotique étendu, et la dissolution est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le précipité qui a pu se former, et au bain-marie on évapore à sec le liquide filtré; 1 partie du résidu est ensuite dissoute dans 10 parties d'eau.

Essai des flux au point de vue de leur pureté et préparation des flux purs.

Carbonate de potassium et *carbonate de sodium.* — Le carbonate de potassium préparé en grand offre une composition très variable, et il renferme toujours des éléments insolubles dans l'eau, dont la quantité doit être tout au plus égale à 3 0/0; le chlorure et le sulfate de potassium constituent la majeure partie des sels étrangers que l'on rencontre dans toutes les potasses; on y trouve aussi fréquemment de la potasse caustique et du sulfure de potassium, ainsi que différentes substances ajoutées avec intention pour le falsifier. Pour rechercher les substances les plus nuisibles pour les essais, on procède de la manière suivante : On arrose environ 10 grammes de la potasse avec de l'eau distillée bouillante, on agite bien et l'on filtre; on lave sur le filtre le *résidu insoluble*, on le dessèche et on l'incinère avec le filtre. Son poids ne doit pas dépasser 3 décigrammes. On acidifie une portion de la solution en y ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, et l'on tient au-dessus du vase une bande de papier imprégnée avec une solution d'acétate de plomb; si le papier brunit, cela indique la présence de *sulfures alcalins*.

On mélange la solution acidifiée avec du chlorure de baryum, et, s'il se forme un précipité blanc, c'est l'indice de la présence de *sulfates*.

Pour rechercher la *chaux*, on expulse, dans une autre portion de la solution, l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammonium; après avoir ajouté à une nouvelle portion de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide forte, on l'évapore à siccité et l'on reprend le résidu avec de l'eau faiblement acide; si alors il reste un résidu insoluble, c'est la *silice*.

On mélange quelques centimètres cubes du reste de la solution, sans acidifier, avec un excès de chlorure de baryum; on filtre pour séparer le précipité de carbonate et de sulfate de baryum, et l'on

essaie le liquide filtré avec du papier de curcuma ; si celui-ci brunit, c'est l'indice de la présence d'*alcali caustique*, ce qui est un inconvénient, puisque celui-ci attirant facilement l'eau, le flux reste toujours humide. C'est ce qui a lieu notamment avec le carbonate de potassium.

Le carbonate de sodium peut dans quelques cas remplacer le carbonate de potassium ; mais il est inférieur à ce dernier pour favoriser la fusion et comme désulfurant.

Ce qui a été dit pour le carbonate de potassium convient aussi pour le carbonate de sodium.

Il est également important de déterminer la teneur en eau des carbonates alcalins, ainsi que leur richesse centésimale en carbonate pur et en alcali caustique, qui sont tous les deux les éléments actifs de ces flux.

Pour déterminer la *teneur en eau*, on pèse 5 grammes de carbonate de potassium ou de sodium dans un creuset de platine ou de porcelaine couvert, préalablement taré, et l'on chauffe doucement au rouge, jusqu'à ce que deux pesées consécutives soient concordantes : la perte de poids correspond à la teneur en eau.

Le dosage du carbonate alcalin pur peut être effectué par la *méthode pondérale* et la *méthode volumétrique*.

Méthode pondérale. — On pèse bien exactement 2 à 3 grammes du sel, que l'on introduit dans le ballon de l'appareil de *Mohr*, représenté par la figure 117 ; ce ballon, dans lequel on a eu soin de verser préalablement un peu d'eau, est fermé par un bouchon percé de deux trous dans l'un desquels est fixé un tube de verre élargi supérieurement pour recevoir du chlorure de calcium et fermé lui-même par un bouchon traversé par un petit tube de verre. Dans l'autre trou s'adapte un tube de verre muni d'une boule ; ce tube est fermé supérieurement au moyen d'un bout de tube en caoutchouc serré avec une pince et d'un petit tube de verre, et son extrémité inférieure est étirée en pointe. On remplit la boule avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu en aspirant avec précaution après avoir desserré la pince, et l'on ferme le ballon avec le bouchon ainsi disposé. Maintenant, on pèse tout l'appareil avec son

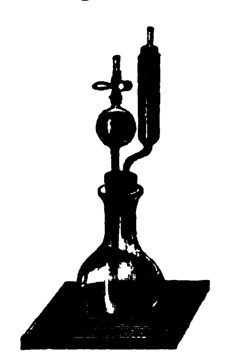


Fig. 117. — Appareil de Mohr pour le dosage de l'acide carbonique.

contenu. Cela fait, on ouvre la pince et on laisse couler un peu d'acide dans le ballon; l'acide carbonique se dégage à travers le tube à chlorure de calcium et s'y dessèche. On fait couler peu à peu tout l'acide, puis, ouvrant le robinet, on aspire par le petit tube qui le surmonte l'acide carbonique renfermé dans le ballon, et l'on pèse de nouveau l'appareil; la perte de poids fait connaître le poids de l'acide carbonique contenu dans le sel; 31,8 parties en poids d'acide carbonique représentent 100 parties en poids de carbonate de potassium, et 41,51 parties correspondent à 100 parties de carbonate de sodium.

Si les sels à essayer contiennent des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites alcalins, il se dégage avec l'acide carbonique de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, ce qui fait que le poids trouvé pour l'acide carbonique est trop élevé. Afin d'éviter cette cause d'erreur, on ajoute au sel et à l'eau qui se trouvent dans le ballon un peu de chromate neutre de potassium, qui décompose l'hydrogène sulfuré, ainsi que l'acide sulfureux ou hyposulfureux, et, comme les produits de cette décomposition ne sont pas volatils, l'acide carbonique se dégage pur.

Si l'on veut aussi connaître la teneur en alcali caustique, il faut faire deux essais, dont l'un est effectué exactement comme il vient d'être dit, et pour l'autre on procède de la manière suivante : On broie dans un mortier 2 ou 3 grammes du sel sec avec trois ou quatre fois son poids de sable quartzeux fin et pur et un tiers de carbonate d'ammonium, on verse le mélange dans une petite capsule en fer, on nettoie bien le mortier avec du sable, que l'on ajoute dans la capsule, puis on humecte la masse avec la quantité d'eau qu'elle peut absorber, on abandonne le tout pendant quelques instants, et l'on chauffe ensuite doucement, jusqu'à ce que toute l'eau soit expulsée. Le résidu ne contient pas alors de carbonate d'ammonium; si, outre l'alcali caustique, le sel renferme du sulfure alcalin, au lieu d'humecter la masse avec de l'eau, on l'arrose avec de l'ammoniaque caustique pour transformer le sesqui-carbonate d'ammonium en carbonate neutre; autrement, il se dégagerait de l'hydrogène sulfuré, et un peu de sulfure alcalin serait transformé en carbonate, ce qui ferait trouver des chiffres trop élevés. Après le refroidissement, on introduit la masse dans le petit ballon de l'appareil, et l'on procède comme il a été dit précédemment. La différence des deux résultats correspond à la teneur en alcali caustique, et

une partie en poids d'acide carbonique représente 2,14 d'hydroxyde de potassium et 1,30 d'hydroxyde de sodium (*Frésénius*).

Méthode volumétrique. — Des sels à essayer, on pèse exactement 6 gr. 911 pour le carbonate de potassium et 5 gr. 3 pour le carbonate de sodium (= 14 gr. 3 de carbonate de sodium cristallisé), on dissout ces quantités dans de l'eau distillée bouillante, et l'on filtre, s'il reste un résidu insoluble; après quoi on lave bien le filtre. On ajoute ensuite de la teinture de tournesol rouge en quantité suffisante pour que le liquide, après avoir été bien mélangé, offre une coloration bleue uniforme, et à l'aide d'une burette on verse de l'acide normal coloré en rouge par du tournesol, jusqu'à ce que la solution soit devenue violette et ne fasse plus effervescence. On chauffe ensuite la liqueur presque jusqu'à l'ébullition, on agite bien et on laisse les bulles crever à la surface, après quoi on ajoute encore avec précaution de l'acide normal, jusqu'à ce que le liquide offre une couleur rouge pelure d'oignon persistante et que cette couleur ne soit pas modifiée par l'ébullition. Vers la fin de l'opération, on reconnaît très nettement qu'il se produit une coloration rouge dans les points où tombent les gouttes de l'acide normal; mais par l'agitation cette coloration disparaît, et elle ne persiste que lorsque l'alcali est complètement saturé par l'acide.

Comme acide normal, on peut employer de l'acide chlorhydrique pur, étendu de façon que 10 centimètres cubes neutralisent exactement 10 centimètres cubes de la solution normale de carbonate de sodium, c'est-à-dire de façon que ce volume soit coloré d'une manière persistante en rouge pelure d'oignon par les dernières gouttes du même volume d'acide normal.

L'*acide normal* est préparé de la manière suivante : On mesure avec une pipette 25 centimètres cubes de la solution normale de carbonate de sodium à la température de 17°,5, et maintenant avec une burette on ajoute de l'acide chlorhydrique pur du commerce, jusqu'à ce que la solution de soude soit devenue rouge; on a employé par exemple pour cela 3 centimètres cubes d'acide. On étend alors à 1 litre 350 centimètres cubes de cet acide, en ajoutant de la teinture de tournesol pour le colorer, et l'on répète l'expérience avec l'acide étendu; si maintenant on en a employé, par exemple, *m* centimètres cubes pour la neutralisation des 25 centimètres cubes de la solution normale de soude, on calcule d'après

la proportion suivante la quantité x d'eau qu'il faut encore ajouter à l'acide déjà étendu :

$$m : 25 = 975 : x,$$

d'où

$$x = \frac{25 \times 975}{m}.$$

Après l'addition de cette quantité d'eau, l'acide est exact, et le nombre des centimètres cubes employés donne immédiatement la teneur centésimale en alcalis carbonatés ou caustiques (*Mohr*). On répète plusieurs fois ces expériences avec de plus grandes quantités de solution normale; les résultats doivent offrir une concordance relative.

On prépare la *solution normale de carbonate de sodium* de la manière suivante : On pèse exactement dans un creuset de platine taré, puis on chauffe au rouge 84 grammes de bicarbonate de sodium, qui fréquemment se rencontre assez pur dans le commerce, mais dont on peut, dans tous les cas, essayer préalablement la pureté; après la calcination et le refroidissement, le monocarbonate ainsi formé doit peser exactement 53 grammes. Mais il vaut mieux prendre un peu plus de bicarbonaté de sodium, à peu près 84 gr. 5, et, une fois la calcination opérée, enlever ce qui est en excès. On dissout ces 53 grammes dans un gobelet de verre, et l'on verse la dissolution, en lavant bien le gobelet, dans un ballon d'un litre; on ajoute 150 à 200 centimètres cubes de teinture de tournesol rouge, on mélange bien, et l'on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge à la température de 17°, 5; on conserve la dissolution dans un flacon bien bouché.

Fr. Mohr emploie comme liqueurs normales une solution de 63 grammes d'acide oxalique ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) dans un litre d'eau, et une solution de *potasse caustique*. Pour préparer cette dernière, on dissout dans de l'eau de la potasse caustique pure et l'on étend cette dissolution de façon qu'elle sature toujours un volume d'acide normal égal à son propre volume, ce à quoi l'on arrive en procédant comme il a été dit précédemment. On conserve la solution normale de potasse dans un flacon fermé à l'aide du dispositif suivant (fig. 118), destiné à empêcher l'acide carbonique de l'air atmosphérique d'arriver au contact de l'alcali : dans le bouchon, préalablement trempé dans de la cire ou de la paraffine, est fixé un tube à chlorure de calcium rempli d'un mélange de sulfate de sodium et de chaux caustique et fermé en haut par un tube ouvert aux deux

bouts; pour préparer ce mélange, on broie dans un mortier des volumes égaux des deux substances, puis on dessèche le tout à feu nu, et l'on remplit le tube avec de petits fragments sans poussière, en ayant soin de garnir la base du tube avec un tampon de coton.

Lors de la fixation du titre des deux solutions normales, ainsi que lors de l'essai de la substance à analyser, le passage du bleu au rouge doit toujours se produire subitement, c'est-à-dire avec la dernière goutte de l'acide normal; l'apparition d'une couleur violette indique la présence d'un reste d'alcali carbonaté.



Fig. 118. — Flacon pour conserver les solutions d'alcalis caustiques.

On peut aussi, de cette manière, déterminer la quantité de l'alcali carbonaté à côté de l'alcali caustique; on fait d'abord une expérience qui fait connaître la proportion de l'alcali total, et dans une seconde expérience on précipite la solution de la substance avec un excès de chlorure de baryum, on filtre pour séparer le carbonate de baryum, on lave, et dans le liquide filtré on dose l'alcali caustique. La différence de ces deux dosages fait connaître la teneur en carbonate alcalin (*Mohr*).

Par l'analyse volumétrique, l'alcali est donc dosé directement, tandis que par l'analyse pondérale on détermine l'acide carbonique par perte de poids et l'on calcule la quantité d'alcali qui lui correspond.

Préparation des carbonates alcalins purs. — Pour préparer du ***carbonate de potassium pur***, on pulvérise deux parties de crème de tartre purifiée avec une partie de salpêtre pur, et l'on mélange intimement les deux substances, puis on jette par portions le mélange bien sec dans un vase en fonte bien décapé et chauffé au rouge faible, et après la déflagration on chauffe fortement, jusqu'à ce qu'un petit échantillon prélevé sur la masse donne dans l'eau une dissolution parfaitement incolore. On broie avec de l'eau la masse refroidie, on

filtre, on lave, on évapore dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à la surface et on laisse cristalliser; on verse les cristaux de carbonate de potassium sur un entonnoir, on les laisse égoutter, on les lave un peu et ensuite on les chauffe dans une capsule de porcelaine, de manière à les amener à l'état de poudre sèche, que l'on conserve dans des flacons bien bouchés.

Pour préparer du *carbonate de sodium pur*, on broie du bicarbonate de sodium du commerce; on place la poudre dans un entonnoir imparfaitement fermé avec un tampon de coton, on aplanit la surface, on la couvre avec une feuille de papier à filtre pas trop facilement perméable, dont on relève les bords contre les parois de l'entonnoir, et, en versant sur le papier de petites quantités d'eau, on lave jusqu'à ce que le liquide qui coule, acidifié avec de l'acide azotique, ne donne pas de précipité avec l'azotate d'argent et ne soit pas troublé par le chlorure de baryum après acidification avec l'acide chlorhydrique. Après dessiccation, on calcine le sel dans une capsule de platine ou de porcelaine, ou dans un vase en fonte polie, afin de le transformer en carbonate neutre de sodium.

Pour préparer de la *potasse caustique pure*, on dissout du carbonate de potassium pur dans dix fois son poids d'eau, on fait bouillir et on ajoute un lait de chaux clair, préparé avec un poids de chaux caustique égal à la moitié de celui du carbonate de potassium; on laisse reposer et l'on décante la solution claire; on lave le résidu; après clarification, on décante aussi l'eau de lavage, on réunit les deux dissolutions, on évapore à siccité dans une capsule en argent, on fait fondre le résidu, on concasse la masse encore chaude et on la conserve dans des flacons bien bouchés.

Salpêtre. — Le salpêtre que l'on rencontre dans le commerce est ordinairement impur, et on peut l'obtenir suffisamment pur pour différents usages par plusieurs cristallisations; cependant, s'il contient des sulfates, ceux-ci doivent être éliminés, parce que, dans les essais par voie sèche, ils donnent lieu à la formation de mattes.

L'essai du salpêtre, au point de vue des substances qui altèrent sa pureté, s'effectue en général comme il a été indiqué pour les carbonates alcalins, et la détermination de sa valeur consiste essentiellement dans la détermination de ses impuretés, qui sont ordinairement le chlore, l'acide sulfurique et la chaux.

En essayant le salpêtre au point de vue de ses éléments actifs, on peut avoir pour but de déterminer la teneur en *azotate de potassium*

ou simplement celle en *acide azotique*. Mais les analyses effectuées dans ce dernier but font aussi connaître la quantité de l'acide azotique qui est combinée aux bases autres que la potasse, c'est-à-dire la *proportion totale de l'acide azotique*, qui est évidemment plus grande que celle qui correspond à la potasse seule.

Les *méthodes empiriques* pour déterminer la teneur du salpêtre en azotate de potassium sont inexactes, mais suffisantes dans beaucoup de cas.

La méthode de *Riffaut*, usitée en France, repose sur le fait général suivant : Une solution saturée d'un sel ne peut plus dissoudre de ce sel, mais bien une nouvelle quantité d'un autre sel. On pèse deux portions de chacune 400 grammes du salpêtre sec, que l'on introduit dans des ballons tarés que l'on peut boucher, puis on ajoute dans chaque vase 500 centimètres cubes d'une solution de 1500 grammes de *salpêtre pur* saturée à 12°; on agite pendant un quart d'heure, on laisse reposer, on verse la dissolution sur un filtre, on ajoute encore 250 centimètres cubes de la solution de salpêtre pur, on agite de nouveau, on laisse reposer et l'on verse la solution sur le filtre avec le résidu insoluble. On étale ensuite le filtre égoutté sur du papier buvard, on enlève le salpêtre brut qui s'y trouve et on l'introduit dans le ballon où s'est faite l'opération précédente; on place le ballon sur un bain de sable et on dessèche jusqu'à poids constant. On ajoute 2 0/0 à la perte de poids trouvée, et le résultat obtenu est considéré comme représentant la proportion des sels étrangers.

Anthon détermine, à l'aide de l'aréomètre, la quantité de l'azotate de sodium contenue dans le salpêtre de potasse [1].

L'essai par cristallisation, indiqué par *Huss* et usité en Autriche, repose sur ce principe : la solubilité du salpêtre dans l'eau diminue à mesure que la température s'abaisse, ou, ce qui est la même chose, lorsqu'une dissolution chaude contenant une quantité connue de salpêtre brut se refroidit, la séparation du salpêtre pur sous forme cristalline arrive plus ou moins promptement. Cette méthode fait connaître la teneur en salpêtre extractible par raffinage; mais, d'après *Toël*, elle n'est exacte que si l'on prend les précautions suivantes :

1° Remplacer l'eau qui s'évapore pendant que l'on fait la dissolution;

2° Enlever les matières insolubles;

[1] Voy. P. Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2° édition française, traduite par L. Gautier, p. 217.

3° Contrôler la température indiquée par le thermomètre avec une solution de salpêtre parfaitement pur et des dissolutions de mélanges salins dont la richesse est exactement connue; si, au point de cristallisation de 40 grammes de salpêtre pur dissous dans 100 grammes d'eau, le thermomètre Réaumur n'indique pas exactement 20°,25, il faut, dans toutes les observations avec ce thermomètre, ajouter 1/4 de degré; car, sans cela, on trouverait une teneur en azotate de potassium trop faible, parce que, en présence de chlorures alcalins, il se dissout plus de salpêtre que dans l'eau pure.

Dans un gobelet de verre taré, on pèse aussi rapidement que possible 100 grammes d'eau à 45 ou 50° R., on y jette 40 grammes du salpêtre à essayer, desséché et pulvérisé, et l'on fait dissoudre le sel le plus rapidement possible en agitant, ce qui refroidit le liquide. Lorsque la solution est complète, on filtre dans un gobelet de verre, et, ayant recueilli à part la première moitié du liquide filtré, on la refroidit en l'agitant continuellement avec un thermomètre divisé en quarts de degré, jusqu'à ce qu'il commence à se séparer des aiguilles cristallines de salpêtre; après quoi on observe la température sur le thermomètre, et dans la table ci-contre on lit la teneur correspondante en azotate de potassium :

Schwarz a introduit en Suède un procédé d'essai du salpêtre qui repose sur le fait suivant : après qu'il a été fondu et qu'il est revenu à l'état solide, le salpêtre donne, lorsqu'on le broie, des surfaces rayonnées, dont les rayons sont d'autant plus apparents que le sel est plus pur [1].

Par les *méthodes chimiques*, on ne détermine que la teneur en acide azotique, sans s'occuper des bases combinées à cet acide, et alors l'azotate de sodium présent est dosé sous forme d'azotate de potassium : cependant, comme on l'a déjà dit précédemment, l'essai du salpêtre consiste le plus souvent dans la détermination du poids de ses impuretés, parce que les procédés de dosage de l'acide azotique ne sont pas suffisamment exacts.

Dans le procédé de *Gay-Lussac*, on mélange un échantillon pesé avec 1/4 de son poids de charbon de bois pulvérisé et quatre parties de sel marin, et l'on fond le tout dans un creuset; on lessive ensuite avec de l'eau la masse fondue, et l'on dose par l'alcalimétrie le carbonate de potassium produit aux dépens du salpêtre.

La méthode de *Pelouze* repose sur l'oxydation d'une solution de

[1] Voy. P. Bolley, *loc. cit.*, p. 220.

TEMPÉRATURE EN DEGRÉS RÉAUMUR	100 PARTIES DE LA DISSOLUTION CONTIENNENT EN SALPÊTRE	100 PARTIES DU SALPÊTRE ESSAYÉ CONTIENNENT EN SALPÊTRE PUR	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS RÉAUMUR	100 PARTIES DE LA DISSOLUTION CONTIENNENT EN SALPÊTRE	100 PARTIES DU SALPÊTRE ESSAYÉ CONTIENNENT EN SALPÊTRE PUR
+ 8,00	22,27	55,7	+ 14,25	30,00	75,0
25	22,53	56,3	50	30,36	75,9
50	22,80	57,0	75	30,72	76,8
75	23,08	57,7	15,00	31,09	77,7
9,00	23,36	58,4	25	31,46	78,6
25	23,64	59,1	50	31,83	79,6
50	23,92	59,8	75	32,21	80,5
75	24,21	60,5	16,00	32,59	81,5
10,00	24,51	61,3	25	32,97	82,4
25	24,81	62,0	50	33,36	83,4
50	25,12	62,8	75	33,75	84,4
75	25,41	63,5	17,00	34,15	85,4
11,00	25.71	64,3	25	34,55	86,4
25	26,02	65,0	50	34,90	87,4
50	26,32	65,8	75	35,38	88,4
75	26,64	66,6	18,00	35,81	89,5
12.00	26,96	67,4	25	36,25	90,6
25	27,28	68,2	50	36,70	91,7
50	27,61	69,0	75	37,15	92,9
75	27,94	69,8	19,00	37,61	94,0
13,00	28,27	70,7	25	38,08	95,2
25	28,61	71,5	50	38,55	96,4
50	28,95	72,4	75	39,03	97,6
75	29,30	73,2	20,00	39,51	98,8
14,00	39,65	74,1	25	40,00	100,0

protoxyde de fer par l'acide azotique expulsé du salpêtre. Dans le ballon de l'appareil représenté par la figure 119, on dissout à l'abri de l'air, dans de l'acide sulfurique étendu, 0 gr. 83 de fil de fer (fil de clavecin). La dissolution effectuée, on éloigne l'appareil de la lampe, on verse dans l'entonnoir qui surmonte le tube un demi-gramme de salpêtre, que l'on fait peu à peu tomber avec de l'eau

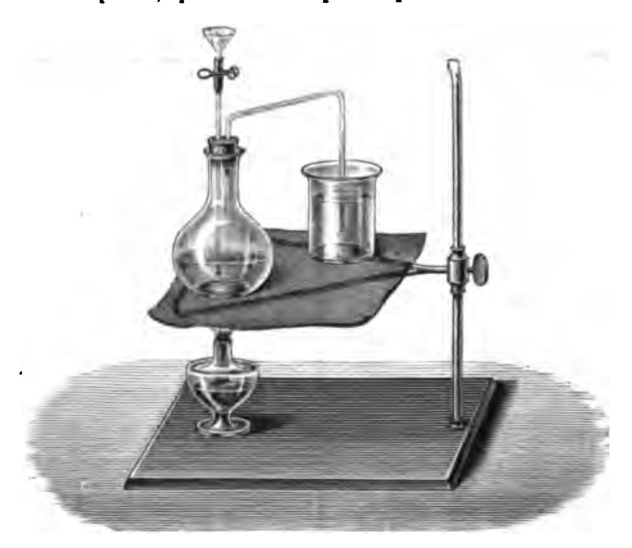


Fig. 119. — Appareil pour l'essai du salpêtre, d'après Pelouze.

dans le ballon, en ouvrant et refermant la pince à plusieurs reprises; on lave bien l'entonnoir, et l'on remet l'appareil sur la lampe. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, la solution est devenue jaune, on la verse dans un ballon contenant de l'eau froide et quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on titre rapidement avec le caméléon.

Avec la proportion :

$$336 : 202,22 = m \text{ (quantité du fer oxydé)} : x,$$

on trouve $x =$ la quantité d'acide azotique contenue dans un demi-gramme de salpêtre soumis à l'essai, quantité qui, multipliée par 200, fait connaître la richesse centésimale. On trouve m en retranchant de 0 gr. 83 la quantité de fer déterminée par titrage avec le caméléon. Cette méthode a été modifiée par *Frésénius* [1]; elle donne alors

[1] *Traité d'analyse chimique quantitative*, 4e édition française, traduite par C. Forthomme, p. 438.

des résultats satisfaisants, mais elle n'est pas d'une exécution facile.

L'essai indirect du salpêtre d'après *Reich* est basé sur l'expulsion de l'acide azotique par calcination du salpêtre avec de la poudre de quartz. On réduit en poudre fine le salpêtre sec préalablement fondu, on en pèse exactement 5 grammes, on mêle cette quantité avec 3 ou 4 grammes exactement pesés de poudre de quartz fine récemment calcinée, et dans un creuset de platine taré et couvert on chauffe le mélange pendant une demi-heure à trois quarts d'heure à une température rouge faible, à peine visible à la lumière du jour. Après refroidissement, on pèse de nouveau : la perte de poids = S correspond à la quantité de l'acide azotique expulsé, et $187{,}4 \times \frac{S}{n}$ = le salpêtre de potasse ou $15{,}714 \times \frac{S}{n}$ = le salpêtre de soude, si *n* représente la quantité du salpêtre pesé.

Préparation du salpêtre pur. — On arrose du salpêtre du commerce avec la moitié de son poids d'eau bouillante, on filtre dans une capsule de porcelaine et l'on agite jusqu'à refroidissement avec une spatule de porcelaine ; on fait égoutter la bouillie cristalline sur un entonnoir bouché avec du coton, on aplanit la surface, on la couvre d'une feuille double de papier pas trop facilement perméable, et en versant sur le papier de petites quantités d'eau on lave jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne donne plus de réaction avec le chlorure de baryum et le nitrate d'argent. On dessèche ensuite la masse cristalline, on la broie et on la conserve dans des flacons bouchés.

Bitartrate de potassium ou crème de tartre. — Le bitartrate de potassium du commerce est rarement pur. Pour l'obtenir à l'état de pur, on pulvérise 10 parties de crème de tartre purifiée du commerce, on les fait digérer au bain-marie pendant quelques heures en agitant fréquemment avec 10 parties d'eau et une partie d'acide chlorhydrique, on fait égoutter la masse sur un entonnoir dont la pointe est fermée par un petit filtre, puis on la couvre avec un disque de papier à filtre pas trop facilement perméable, dont on relève les bords contre les parois de l'entonnoir, et en versant de l'eau de temps en temps on lave, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne soit pas troublé, après addition d'acide azotique, par la solution de nitrate d'argent ; on dessèche ensuite la crème de tartre ainsi débarrassée de chaux et d'acide phosphorique et on la conserve dans des flacons bouchés.

Sel marin. — Il contient fréquemment des sulfates, dont il est nécessaire de le débarrasser ; à cet effet, on le dissout dans l'eau distillée, et on mélange la solution avec du chlorure de baryum tant qu'il se produit un précipité ; on laisse reposer, on filtre, on évapore à siccité, et l'on chauffe au rouge sombre. Il n'y a aucun inconvénient à ce que le sel retienne un peu de chlorure de baryum.

Borax. — Si sa solution dans l'eau donne avec le chlorure de baryum la réaction de l'acide sulfurique, on le purifie par plusieurs cristallisations.

Essai des dissolvants au point de vue de leur pureté.

Eau distillée. — Elle doit être incolore, inodore et sans saveur ; évaporée sur une lame de platine, elle ne doit pas laisser de résidu ; le chlorure de baryum, le nitrate d'argent, l'oxalate d'ammonium et l'acétate de plomb ne doivent pas la troubler, et le sulfure d'ammonium incolore ne doit y produire aucun changement.

Acide chlorhydrique. — Il doit être incolore et se vaporiser sans résidu sur une lame de platine ; l'hydrogène sulfuré ne doit pas le colorer ; le sulfocyanure de potassium ne doit pas le rougir, et l'acide étendu ne doit pas être précipité par le chlorure de baryum. Il ne doit pas bleuir l'empois d'amidon additionné d'iodure de potassium, ni décolorer un liquide coloré en bleu par de l'iodure d'amidon.

Acide azotique. — Il doit être incolore, se volatiliser sans résidu sur une lame de platine. Etendu, il ne doit se troubler ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate de baryum ; il doit être exempt d'acide azoteux, parce que sans cela, lorsqu'on l'emploie dans les essais d'or, il dissout un peu de ce dernier. La manière la plus simple de le débarrasser de cette impureté consiste à le faire bouillir, et, pour reconnaître la présence de l'acide azoteux, on introduit un peu de l'acide azotique dans une éprouvette et on verse par-dessus avec précaution une solution de sulfate de protoxyde de fer fraîchement préparée, de façon que les liquides ne se mélangent pas : il ne doit pas se produire de coloration brune aux surfaces de contact ou dans un point quelconque du mélange.

Acide sulfurique. — Il doit être incolore ; évaporé sur une lame de platine, il ne doit pas laisser de résidu, et, mélangé avec quatre

ou cinq fois son volume d'esprit-de-vin, il doit rester parfaitement clair. Si l'on verse sur l'acide contenu dans un tube de verre une dissolution de sulfate de protoxyde de fer fraîchement préparée, il ne doit pas se produire de coloration brune aux surfaces de contact des deux liquides, et, étendu de vingt parties d'eau, il ne doit pas bleuir l'empois d'amidon ioduré. Avec de l'eau et du zinc pur, il doit donner de l'hydrogène qui, en traversant un tube de verre chauffé, ne doit pas produire de dépôt métallique derrière la partie chauffée.

Essai des métaux employés par l'essayeur au point de vue de leur pureté et préparation des métaux purs.

Fer. — Le fer doux est suffisamment pur ; on l'emploie sous forme de fil de clavecin et de fil d'un diamètre un peu plus fort, d'environ 3 millimètres, puis sous forme de lames, c'est-à-dire sous forme de tôle bien décapée de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, coupée en morceaux de 2 à 3 centimètres de largeur sur 5 à 6 centimètres de longueur. On emploie aussi fréquemment de la limaille de fer.

Zinc. — Le zinc doit être exempt d'arsenic, de fer, de cuivre et de plomb ; on ne peut pas se servir d'un zinc contenant de l'arsenic. Pour découvrir la présence de ce dernier corps, on dissout le zinc dans de l'acide azotique pas trop faible, on évapore la solution à siccité, on reprend le résidu par de l'eau mélangée avec un peu d'acide azotique et l'on chauffe un peu de la solution limpide ; si maintenant on mélange le liquide avec un excès de solution de molybdate d'ammonium, la présence de l'arsenic se manifeste par la formation du précipité jaune d'arsénio-molybdate d'ammonium. L'arsenic peut aussi être découvert de la manière suivante : on fond le zinc réduit en limaille avec du carbonate de sodium et du salpêtre, on épuise par l'eau la masse fondue, on sursature par l'ammoniaque, puis on mélange la solution claire avec de la mixture ammoniacale de magnésie, et, dans le cas de la présence de l'arsenic, il se forme un précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien. On peut également faire bouillir pendant longtemps la solution du zinc dans l'eau régale avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, afin de réduire l'acide arsénique en acide arsé-

nieux et précipiter celui-ci par l'hydrogène sulfuré sous forme de sulfure d'arsenic jaune. Si du cuivre est en même temps présent, ce précipité offre une couleur jaune sale.

Pour découvrir les autres impuretés du zinc, on dissout le métal dans l'acide sulfurique étendu et l'on évapore la solution à sec ; en reprenant le résidu avec de l'eau acidifiée par l'acide sulfurique, le plomb reste sous forme de sulfate. Une partie de la dissolution sursaturée par l'ammoniaque se colore en bleu dans le cas de la présence de cuivre, et, si du fer est aussi présent, ce métal se sépare en même temps sous forme de flocons bruns d'hydroxyde.

Si le zinc ne contient que du fer, il peut être employé dans toutes les opérations docimasiques, mais sa teneur en fer doit être connue lorsqu'on s'en sert pour la réduction des solutions de peroxyde de fer préparées avec des substances dont on veut déterminer la richesse en fer ; pour doser le fer contenu dans le zinc, le moyen le plus simple consiste à dissoudre 5 à 10 grammes de ce dernier métal dans de l'acide sulfurique étendu et à titrer ensuite la solution refroidie fortement étendue avec une solution titrée de caméléon.

Pour débarrasser le zinc du plomb, du cuivre et du fer qu'il renferme, il faut le distiller. Dans ce but, on introduit le zinc préalablement granulé dans une cornue en terre réfractaire vitrifiée extérieurement, et l'on dispose cette cornue dans un fourneau à vent, de façon que son col, aussi incliné que possible par en bas, fasse saillie à l'extérieur ; sur l'extrémité inférieure du col, on adapte un tuyau droit, servant d'allonge, dont l'autre extrémité plonge un peu dans de l'eau contenue dans une capsule en terre. A la température rouge clair, le zinc commence à distiller, et il faut de temps en temps introduire dans l'allonge un crochet de fer, parce qu'elle se bouche facilement. Pour obtenir du zinc aussi pur que possible, on recueille à part les premières et les dernières portions du produit de la distillation, en changeant la capsule en terre servant de récipient, et employer seulement le zinc qui a passé au milieu de la distillation.

Cuivre. — Le mieux est d'employer du cuivre précipité par voie galvanique. Mais on peut aussi préparer un cuivre convenable pour les différents usages en procédant de la manière suivante : On précipite par le fer une solution de sulfate de cuivre, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique le cuivre précipité, afin de le débar-

rasser du fer adhérent, on le lave bien, on le fait sécher, on le fond et on lamine le culot.

Le cuivre ne doit pas contenir de métaux étrangers, et il doit donner avec l'acide azotique étendu une solution claire; celle-ci ne doit pas se troubler par une addition d'ammoniaque en excès, et elle ne doit pas non plus être troublée par l'acide chlorhydrique.

Plomb. — On a déjà indiqué (page 103) comment on peut préparer du plomb exempt d'argent; mais on trouve aussi du plomb réalisant cette condition (plomb de Villach). Il doit aussi être exempt d'antimoine et de cuivre; il doit par suite se dissoudre sans résidu dans l'acide azotique étendu; la solution doit être claire et ne pas se colorer en bleu par une addition d'ammoniaque en excès.

Argent. — On prépare de l'argent pur avec le chlorure d'argent. On dissout dans de l'acide azotique pur de l'argent d'éclair ou des pièces de monnaie, on étend avec de l'eau distillée et l'on filtre. On mélange la solution avec de l'acide chlorhydrique en léger excès, et l'on abandonne le tout pendant longtemps dans un lieu chaud; on décante la solution surnageant le chlorure d'argent et on lave celui-ci plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que le liquide décanté clair ne soit plus du tout troublé par le sulfure d'ammonium.

Le meilleur procédé à employer pour décomposer le chlorure d'argent afin d'en extraire l'argent pur est celui qui a été indiqué par *Mohr* [1]. On enveloppe une baguette de zinc dans un morceau de vessie humide et on laisse passer hors de l'enveloppe un fil d'argent que l'on a soudé au zinc; on met le chlorure dans une capsule de porcelaine, on le laisse se déposer au fond, on ajoute de l'acide sulfurique à l'eau qui surnage, on pose la baguette de zinc préparée sur le chlorure d'argent et l'on recourbe le fil d'argent de façon qu'il plonge dans le chlorure. La réduction terminée, on enlève la baguette de zinc et on lave son enveloppe pour la débarrasser des parcelles d'argent adhérentes. L'argent précipité est ensuite lavé avec de l'acide sulfurique étendu pour dissoudre le peu de zinc que l'action galvanique aurait pu faire déposer, puis on achève le lavage avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus ni précipitée ni troublée par le chlorure de baryum. On mélange

[1] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, traduite par C. Forthomme, p. 409.

l'argent encore humide avec un peu de borax, de carbonate de sodium et de salpêtre, on fait sécher et on introduit le mélange dans un creuset de Hesse enduit intérieurement avec de l'argile blanche et préalablement chauffé au rouge; on ferme le creuset avec son couvercle et l'on pousse le feu jusqu'à ce que l'argent soit en fusion tranquille. L'argent fondu est granulé ou bien versé dans des moules en terre de pipe bien desséchés; il est ensuite lavé à l'eau chaude et laminé. Tous les métaux étrangers qui se trouvaient contenus dans le zinc sont séparés à l'état pulvérulent et retenus par la vessie, de sorte que l'on obtient un argent tout à fait pur.

On peut aussi triturer le chlorure d'argent bien lavé et desséché avec 3 parties de carbonate de sodium et 1/2 partie de salpêtre et fondre le mélange dans un creuset de porcelaine couvert, que l'on place dans un creuset de terre ou dans une tute caliciforme, en ayant soin de remplir avec de la magnésie l'intervalle compris entre les deux vases.

Or. — On dissout à froid des monnaies d'or dans l'eau régale en ayant soin de n'ajouter du dissolvant que lorsque toute réaction a cessé, afin qu'il ne soit pas en excès, on filtre, on étend fortement, on mélange avec une solution fraîche de sulfate de protoxyde de fer, on laisse bien déposer, on décante, on fait digérer l'or précipité avec de l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on lave bien, on dessèche et on fond avec du borax et du salpêtre dans un creuset.

Arsenic. — On sublime de l'arsenic noir du commerce réduit en poudre; à cet effet on introduit la poudre dans un creuset de Hesse, sur lequel on place un autre creuset, on lute les joints et l'on chauffe le creuset inférieur en l'entourant simplement de charbons ardents, en ayant soin de préserver le creuset supérieur contre l'action du feu au moyen d'un écran en tôle placé au-dessus des charbons. On pulvérise ensuite l'arsenic sublimé dans le creuset supérieur et on le conserve pour l'usage.

L'arsenic pur, chauffé dans un tube de verre fermé par un bout, doit se volatiliser complètement.

Antimoine. — Il doit être exempt de soufre et de cuivre, parce qu'on s'en sert dans les essais de cuivre.

Travaux de l'essayeur.

Les travaux de l'essayeur se divisent en *travaux mécaniques* et en *travaux chimiques*.

I. Travaux mécaniques de l'essayeur.

L'essayeur doit tout d'abord sur le tas de minerais soumis à son examen prélever une petite quantité, l'*échantillon*, dont la composition se rapproche le plus possible de la composition moyenne de la masse totale, afin de pouvoir trouver de cette façon la richesse moyenne en la substance utilisable pour laquelle l'essai doit être effectué. Moins le tas de minerai présente d'homogénéité, plus il est difficile d'obtenir un échantillon moyen exact; aussi la prise de l'échantillon doit-elle être faite avec le plus grand soin, si l'on ne veut pas s'exposer à des mécomptes lors du traitement ultérieur du minerai.

La manière de prendre l'échantillon est différente, suivant que l'on a affaire à des *minerais* ou à des *produits métallurgiques*, à des *métaux* ou à des *alliages*.

Prise de l'échantillon des minerais et des produits métallurgiques. — Dans les usines autrichiennes, la prise de l'échantillon se fait au moment de la réception des minerais [1]. La première opération est la pesée du lot de minerai apporté à l'usine; elle a toujours lieu sur une grande balance, et toujours on pèse en une seule fois une quantité déterminée et enfin ce qui reste; suivant la valeur de la matière, la pesée est faite par quintaux, ou par kilogrammes, ou même par décagrammes. On procède de la manière suivante :

1° *Avec les schlichs.* Sur l'un des plateaux de la balance on verse la matière à peser au moyen d'augettes que l'on a remplies au tas, et

[1] En Autriche, les usines métallurgiques appartiennent presque toutes à l'État, tandis que les mines sont exploitées les unes par l'État, les autres par des particuliers. La réception des minerais dans les usines est soumise à un certain nombre de règles et formalités, dont l'ensemble est désigné sous le nom de *Einlösung System*, et qui permettent de se rendre un compte exact de la nature et de la richesse des minerais admis, afin que l'on puisse payer aux particuliers les minerais livrés, d'après la valeur réellement représentée par les métaux contenus, déduction faite des pertes et des frais de traitement métallurgique. (Voy. Rivot, *Principes généraux du traitement des minerais métalliques*, t. III, p. 138.) (*Traducteur.*)

de chaque augette ainsi vidée on prend sur le plateau une ou deux pleines petites pelles à main, que l'on verse dans un vase particulier (un petit tonneau), de façon à prélever dans le plateau et à verser dans le tonneau, sur chaque pesée de 100 ou 200 kilogrammes par exemple, plusieurs pleines pelles de minerai; on continue ainsi tant que l'on pèse une seule et même sorte de minerai; une livraison ne s'élève ordinairement qu'à 50 quintaux métriques, plus rarement à 100, et, si la quantité à peser est plus grande, on pèse autant de lots de 50 ou 100 quintaux que la quantité totale du minerai en renferme, et le reste est pesé à part et forme un lot séparé. Ainsi par exemple une quantité de schlichs s'élevant au poids total de 35 980 kilogrammes donneront trois fois 10 000 kilogrammes et une fois 5980, en tout quatre lots; le poids de 100 quintaux métriques est la limite que l'on ne doit pas dépasser, et en général le lot peut être fait d'autant plus fort que la substance à recevoir est plus homogène. Dans quelques usines, on a l'habitude de ne prendre, lors de chaque pesée, que de la surface du minerai; cette méthode est tout à fait défectueuse et d'autant plus blâmable que souvent de cette façon on prend des échantillons de matières qui se trouvent en morceaux.

2° *Matières en morceaux.* — Dans ce cas il est beaucoup plus difficile d'obtenir un échantillon moyen exact, et les difficultés augmentent avec l'irrégularité et le défaut d'homogénéité des morceaux. On procède d'après l'une des méthodes suivantes :

a. On prélève sur chaque pesée un ou plusieurs morceaux ; mais cela n'est possible qu'avec des matières formées de fragments offrant entre eux une assez grande ressemblance.

b. Lorsqu'on a affaire à de gros tas de minerais, on prélève de la matière en différents points de la périphérie et on creuse aussi dans le milieu une ou plusieurs cavités ; les matières ainsi obtenues sont ensuite réunies en un tas.

c. Si le tas de minerai offre une composition très hétérogène, on le coupe à la bêche suivant deux directions se croisant à angles droits, de façon à le partager en quatre parties; on réunit ensuite en tas les deux parties opposées diagonalement et on coupe ces tas de la même manière; si c'est nécessaire, on répète cette opération, en cassant à chaque fois les morceaux, jusqu'à ce que l'échantillon prélevé soit devenu suffisamment petit pour pouvoir être porté sur la table de réduction.

d. D'après *Mohr*, en coupant le tas, on met simplement de côté à

chaque fois la cinquième ou la sixième pelletée, et l'on procède d'ailleurs comme il a été indiqué en *c*.

Lorsqu'il s'agit de substances qui contiennent des métaux précieux, par exemple des minerais de plomb ou de cuivre tenant argent, il est toujours convenable, avant la pesée et la prise d'échantillon, de les casser avec soin, si elles sont livrées en gros morceaux, afin d'obtenir un schlich, qui seul permet de prendre un échantillon moyen aussi exact que possible; lorsque ce sont des matières de moins de valeur, l'échantillon brut peut être en morceaux.

Les *échantillons moyens* prélevés comme il vient d'être dit étant toujours volumineux, il faut les *réduire*.

Dans ce but, les échantillons pris lors de la pesée ou ceux obtenus par cassage ultérieur sont, s'ils ne présentent pas une finesse suffisante, concassés à la grosseur d'un grain de millet et étendus en une couche de hauteur uniforme sur une planche munie de trois côtés de rebords verticaux (*la table de réduction*). Maintenant, à l'aide d'une petite pelle à main, on prend des échantillons de la matière en différents points également distants les uns des autres, en ayant soin de traverser toute l'épaisseur de la masse, puis on les met ensemble dans un vase approprié, ou bien avec cette même pelle on creuse plusieurs sillons se croisant et pénétrant jusqu'à la table, et l'on verse toute la matière ainsi enlevée dans une auge ou un petit tonneau. Si l'échantillon est encore trop volumineux, on recommence la même opération sur une table de réduction plus petite, jusqu'à ce qu'on obtienne finalement une quantité de matière ne s'élevant pas à plus de 4 à 5 kilogrammes, dont 1 kilogramme est desséché, réduit en poudre fine et tamisé ; de la poudre ainsi obtenue on fait ensuite le nombre de paquets nécessaires, que l'on cachète et que l'on signe, et on se sert de cette poudre pour effectuer les essais. La détermination de la *teneur en humidité* d'un lot de minerais livrés en morceaux est effectuée avec une quantité pesée de morceaux, mais non avec l'échantillon concassé.

Les échantillons de *scories* sont pris pendant le cours des opérations métallurgiques : on prélève un morceau de chaque coulée, on casse un morceau de chaque coupelle à scories que l'on vide, on rassemble tous les morceaux dans une auge, puis on les mélange, on les concasse et on réduit l'échantillon en procédant comme il a été dit précédemment; on peut aussi prendre de la même manière les échantillons de mattes, mais il vaut mieux lorsque celles-ci sont

encore liquides, en puiser une petite quantité après chaque coulée, ou bien, ce qui est moins convenable pour les mattes contenant du plomb, on plonge dans la masse en fusion une tige de fer bien polie et préalablement chauffée, que l'on retire au bout de quelques instants en entraînant en même temps une certaine quantité de matte, qu'on détache du fer après refroidissement; on met à part les échantillons ainsi prélevés, pour ensuite les broyer et s'en servir pour les essais.

Prise de l'échantillon des métaux ou des alliages. — Les échantillons de ces substances sont pris de différentes manières :

1° *Echantillon par forage.* — Avec la matière à essayer on fait un lingot particulier, dans lequel on pratique un trou à l'aide d'un foret (pour l'or et l'argent), ou bien on perce dans toute leur épaisseur plusieurs morceaux de la substance (pour le cuivre brut ou noir).

2° *Peuille.* — A l'aide d'une gouge ou d'un marteau, on enlève un copeau du métal ou *peuille*.

On peut prendre l'échantillon par l'un ou par l'autre des procédés qui viennent d'être indiqués ; mais la surface du morceau de métal sur lequel est prélevé l'échantillon doit toujours être parfaitement décapée, et même limée si c'est nécessaire ; l'échantillon obtenu par le premier procédé est meilleur, parce qu'on a en même temps de la substance qui se trouve au centre du morceau, tandis que la peuille ne peut être faite qu'à la surface, et l'expérience a appris qu'une masse métallique n'offre pas la même teneur dans tous ses points. Ainsi, par exemple, la face supérieure de l'argent d'éclair est toujours plus riche que l'inférieure, les bords et le milieu offrent une teneur différente, tandis que dans l'argent tenant or la face inférieure se montre plus riche en or, et dans le plomb d'œuvre la face supérieure est la plus riche en argent ; dans les cuivres argentifères, la richesse maxima en argent se trouve au centre de la masse.

Maintenant, ce qu'il y a de plus convenable pour obtenir une moyenne exacte de tous les échantillons des copeaux de foret et des peuilles, c'est de les fondre sous une couche de charbon ; on moule ensuite la masse fondue en plaques, qu'on lamine et qu'on coupe en lanières ou bien on la granule, et l'on pèse pour l'essai une certaine quantité des lanières ou des granules. Les copeaux de foret sont très volumineux, et pour cette raison ils ne peuvent pas être pesés commodément ; en laminant et coupant les feuilles, mélangeant les lanières et en en pesant une certaine quantité, on obtient des résultats moins exacts.

3° La *prise d'échantillon par puisage* donne les meilleurs résultats; à l'aide d'une cuiller en fer enduite d'argile, on prend du métal ou de l'alliage fondu, préalablement bien brassé, un échantillon que l'on granule, ou bien on coule celui-ci dans une lingotière, on lamine le lingot et on le coupe en morceaux, dont on prend une certaine quantité pour l'essai.

4° Dans les essais de cuivre et d'argent, la *prise d'échantillon à la touche* est fréquemment usitée; on plonge dans le bain métallique la pointe bien décapée d'une tige de fer recourbée à une extrémité. Après avoir retiré le crochet, on en détache la croûte adhérente. La tige de fer dont on se sert pour prendre l'échantillon lors du raffinage du cuivre noir et de la fabrication du cuivre malléable n'a pas de crochet; les échantillons ainsi prélevés ne servent que pour reconnaître si le raffinage du cuivre est achevé et non pour déterminer la teneur.

La première opération à exécuter, une fois l'échantillon pris, c'est la *détermination de la teneur en humidité;* cette détermination doit être faite avec la substance inaltérée, telle qu'elle est livrée à l'usine, et lorsque le lot de minerais a été pesé en morceaux (comme les minerais en grains ou triés), il faut déterminer l'humidité de ceux-ci, et ce n'est qu'après que l'échantillon peut être cassé plus menu.

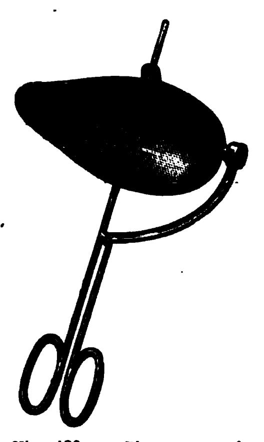


Fig. 120. — Plateau pour la pesée et la dessiccation des minerais, avec la pince pour l'enlever.

Pour cette détermination on pèse ordinairement 1 kilogramme du minerai; on se sert pour cela d'une bonne balance ordinaire, dont l'un des plateaux repose sur un étrier et qui peut être enlevé à l'aide d'une pince, comme le montre la figure 120. Sur cette balance, on pèse la quantité indiquée du minerai, puis on met sur un feu de charbon le plateau avec son contenu, et à une température qui ne doit pas dépasser 100° et en agitant continuellement, on dessèche, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs et que deux pesées consécutives soient parfaitement concordantes; lorsqu'on dessèche des combinaisons sulfurées, on continue de chauffer, jusqu'à ce qu'une très faible odeur d'acide sulfureux commence à se faire sentir. Les poids que l'on est obligé de mettre dans le

plateau contenant le minerai desséché, pour rétablir l'équilibre, font connaître la perte de poids, c'est-à-dire la *teneur en humidité;* chaque gramme représente 0,1 p. 100 d'humidité, et chaque décagramme 1 p. 100. Ordinairement, l'étrier sur lequel est placé le plateau contenant l'échantillon est pourvu à sa partie inférieure d'un petit plateau sur lequel on pose les poids pour rétablir l'équilibre. L'échantillon desséché est maintenant broyé très fin sur une plaque de fer épaisse et bien propre à l'aide d'une molette à large tête légèrement arrondie; la poudre est passée sur un tamis en crin à tambour; la portion qui n'a pas traversé le tamis est de nouveau broyée, puis tamisée, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'échantillon se soit rassemblé dans le tambour.

Les particules métalliques, qui ne se laissent pas broyer, mais s'aplatissent simplement et ne traversent pas le tamis, doivent être exactement pesées, coupées et essayées à part, et le résultat de cet essai est rapporté à l'échantillon total. Si, par exemple, sur 1 kilogramme de minerai pris pour l'essai, il y a 0 gr. 850 de particules métalliques n'ayant pas passé à travers le tamis, et si la teneur en humidité s'élève à 2 p. 100, ces 0 gr. 850 appartiennent à 980 grammes de substance sèche, et si un essai effectué avec 0 gr. 5, par exemple, de ces particules indique une teneur de 0 gr. 420 en métal pur, il y a de ce dernier, d'après la proportion :

$$0{,}5 : 0{,}420 = 0{,}850 : x$$
$$x = 0{,}714,$$

0 gr. 714 dans 980 grammes de substance sèche, et dans 5 grammes de celle-ci il y en aura 0 gr. 0036, d'après la proportion :

$$980 : 0{,}714 = 5 : y; \qquad y = 0{,}0036.$$

Par les chiffres que nous avons admis, on voit immédiatement qu'il s'agit de particules d'argent métallique; si maintenant, pour faire l'essai, on pèse 5 grammes du minerai pulvérisé, et si l'on trouve une teneur de 0 gr. 0423, il faut corriger ce poids et pour cela ajouter le chiffre déjà déterminé, et alors la teneur exacte est : $0{,}0423 + 0{,}0036 = 0{,}0459$. La teneur centésimale exacte est donnée par la proportion :

$$5 : 0{,}0459 = 100 : x,$$

d'où

$$x = 0{,}918.$$

On peut aussi effectuer cette correction en calculant à quelle teneur centésimale correspond la richesse de la masse totale des particules métalliques; on a alors dans le cas qui nous occupe :

$$980 : 0{,}714 = 100 : z,$$

d'où

$$z = 0{,}072.$$

Si maintenant l'essai de la poudre du minerai a indiqué une teneur de 0,0423, la richesse centésimale est :

$$5 : 0{,}0423 = 100 : x,$$

d'où

$$x = 0{,}846,$$

et par suite la teneur exacte corrigée est :

$$0{,}846 + 0{,}072 = 0{,}918 \text{ pour } 100.$$

On a fréquemment à essayer des poudres de minerais qui sont si pauvres qu'en les essayant immédiatement par voie sèche on n'obtiendrait pas de bouton métallique pondérable; on dessèche préalablement ces substances, puis on pèse le tout ou seulement une partie; on concentre sur une sébile la quantité pesée, on pèse le schlich ainsi obtenu et enrichi, et on prend de ce dernier pour l'essai. Avec le résultat de l'essai on indique la quantité du schlich de concentration obtenu et sa teneur rapportée au poids brut primitif.

II. Travaux chimiques par voie sèche.

Les *travaux chimiques* de l'essayeur commencent aussitôt que l'on a pesé la quantité nécessaire d'un échantillon moyen aussi exact que possible; les *travaux par voie sèche* sont :

1° La *calcination*,

2° Le *grillage*,

3° La *fusion* et la *préparation du lit de fusion*,

4° La *sublimation* et la *distillation*.

Calcination. — La *calcination* consiste à chauffer au rouge les substances au contact ou à l'abri de l'air, dans l'intention d'expulser simplement des corps volatils, comme l'eau ou l'acide carbonique, ou de produire un changement dans l'état d'agrégation, ou bien on veut, en laissant libre l'accès de l'air, produire une oxydation, ou une combustion, ou une suroxydation. Dans le premier cas, le chauffage au rouge a lieu dans des vases couverts, dans des fours à vent ou à moufles, dans le second dans des vases plats non couverts chauffés dans le moufle maintenu ouvert (détermination de l'eau d'hydratation, expulsion de l'eau de cristallisation, ou de l'acide carbonique, calcination du fer spathique, incinération).

Grillage. — Le *grillage* a pour but de produire une oxydation ou en même temps d'expulser des éléments volatils de la substance soumise à l'essai; celle-ci est chauffée à une température, à laquelle elle ne fond pas, bien que souvent on ne puisse pas empêcher la matière de se prendre un peu en masse. Dans les cas où cet inconvénient est à craindre, il faut pour y obvier le plus possible commencer le grillage à basse température, et l'on augmente peu à peu la chaleur lorsque des combinaisons plus difficilement fusibles ou infusibles ont pris naissance.

L'échantillon doit être réduit en une poudre extrêmement fine; cela offre une grande importance, parce que lorsqu'on grille des corps décrépitants, comme la galène, il peut se produire des pertes par projection, si la matière n'est pas suffisamment divisée; c'est pourquoi, pour plus de sûreté, on couvre toutes les substances introduites dans le fourneau à moufles et on ne les découvre que lorsqu'elles ont acquis la température de ce dernier. Le grillage se fait dans les têts à rôtir, dont on enduit la surface interne avec de la craie rouge ou blanche en poudre fine, afin de la rendre aussi lisse que possible (voy. p. 54). Dans le têt ainsi préparé, on met la substance pesée (5 à 10 grammes), et avec un crochet en fer on l'étend en une couche uniforme, puis on couvre le têt avec un autre têt renversé et l'on introduit le tout dans le moufle chauffé; suivant le degré de fusibilité du minerai, le têt est placé au fond du moufle ou en avant, et dans ce dernier cas on ne le pousse que graduellement à une plus grande profondeur. Lorsque la substance a pris la température du moufle, ou lorsque les échantillons que l'on doit incinérer se sont enflammés sous le têt servant de couvercle, on

enlève ce dernier à l'aide d'une pince, et, ouvrant plus ou moins la porte du moufle, on laisse l'air pénétrer librement, et l'on a soin d'agiter de temps en temps la substance avec le crochet. Dans tous les cas, même lorsqu'on n'a pas à craindre l'agglomération de la matière, on retire celle-ci du moufle de temps en temps après l'avoir recouverte avec un têt renversé; on la laisse refroidir, on la verse dans un mortier, on l'y broie aussi finement que possible, on la remet dans le têt pour la griller de nouveau, et l'on répète ces manipulations, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs et de gaz odorants.

Le produit du grillage des sulfures, des arséniures et des antimoniures métalliques contient, indépendamment d'oxydes libres, une certaine quantité de sulfates, d'arséniates et d'antimoniates, comme le montre l'exemple suivant; la matière à griller, qui est du mono-sulfure de fer, éprouve, sous l'influence d'une haute température et du contact de l'air, les changements successifs suivants :

Le sulfure se transforme d'abord en protoxyde de fer et acide sulfureux :

$$FeS + 3O = FeO + SO^2,$$

qui se changent ensuite en oxyde de fer magnétique et acide sulfurique :

$$3FeO + O = Fe^3O^4,$$

et

$$SO^2 + O = SO^3;$$

l'acide sulfurique formé agit de deux manières : d'une part il transforme (il *oxyde*) l'oxyde magnétique en peroxyde de fer avec dégagement d'acide sulfureux, et d'autre part il se combine avec le protoxyde de fer nouvellement formé (il agit comme *sulfatisant*) :

1° $$2(Fe^3O^4) + SO^3 = 3Fe^2O^3 + SO^2;$$
2° $$FeO + SO^3 = FeSO^4.$$

Le grillage continuant, le sulfate de protoxyde de fer est transformé en acide sulfureux et sulfate de peroxyde :

$$2(FeSO^4) = SO^2 + Fe^2SO^6,$$

lequel ne peut être décomposé par expulsion de son acide sulfurique qu'à une très haute température.

Pour produire cette décomposition à basse température, on retire la matière du moufle, on la broie dans un mortier, on la mélange avec 20 p. 100 de son poids de poudre de charbon de bois, de coke ou de graphite, on la dispose en un petit tas dans le têt à rôtir, on couvre avec un autre têt, et l'on remet le tout dans le moufle; au rouge, il se produit une nouvelle décomposition :

$$Fe^2SO^6 + 2C = 2FeO + SO^2 + 2CO \text{ et}$$
$$Fe^2SO^6 + 5C = FeS + FeO + 5CO,$$

le sulfure métallique régénéré est de nouveau grillé comme précédemment dans le têt découvert, jusqu'à ce que tout le charbon ajouté soit brûlé. Comme il se forme encore du sulfate, mais en moins grande quantité que la première fois, on répète cette opération tant que l'exige la composition du produit du grillage; il est impossible d'indiquer pour chaque cas particulier ni la durée des grillages, ni le nombre de fois qu'il faut les répéter; cependant deux ou trois additions de charbon ou de graphite sont en général suffisantes.

Le grillage qui a lieu simplement au contact de l'air est nommé *grillage oxydant*, tandis que celui qui est effectué avec addition de charbon ou de graphite et à l'abri de l'air porte le nom de *grillage réducteur*, parce que dans le premier il se forme des oxydes et des sels et que dans le second les sels précédemment formés sont réduits en leurs combinaisons métalliques primitives.

Mais, comme il reste (moins après le grillage réducteur) une certaine quantité de sels, qui est cependant très petite, on broie le produit du grillage avec 20 ou 25 p. 100 de carbonate d'ammonium, on dispose le mélange en un petit tas dans le têt à rôtir, on le couvre, on l'introduit dans le moufle et l'on chauffe au rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur ammoniacale : c'est le *grillage décomposant et volatilisant*, dans lequel les dernières portions du sel sont transformées en oxyde libre, tandis que se dégage le sulfate d'ammonium nouvellement formé :

$$Fe^2SO^6 + Am^2CO^3 = Fe^2O^3 + Am^2SO^4 + CO^2.$$

Seuls les oxydes de plomb et de bismuth retiennent opiniâtrement une partie de l'acide sulfurique.

Le *grillage avec chapeau* est quelquefois employé lorsqu'on a affaire à des substances qui s'agglomèrent; on dispose en un petit tas la matière à griller dans le têt à rôtir et on ne la laisse s'agglo-

mérer que juste assez pour que l'on puisse faire tourner la masse tout d'une pièce sur le têt et la retourner; mais ce grillage est difficile à bien exécuter, et l'on est finalement obligé de broyer la substance, si le grillage doit être complet.

Fusion. — Si dans le traitement des substances à essayer la température doit être portée plus haut, de façon qu'elles passent de l'état solide à l'état liquide, avec ou sans emploi de flux ou fondants, il se produit une fusion, et les nouveaux corps formés se séparent d'après leur poids spécifique. On distingue :

1° Une *fusion oxydante*, qui sert pour séparer les métaux plus oxydables et ceux qui ont pour l'oxygène moins d'affinité, et alors les oxydes se scorifient entre eux ou ils sont scorifiés par les terres présentes. L'oxydation se produit soit sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, soit sous l'influence des fondants, qui cèdent facilement leur oxygène. La fusion oxydante se fait aussi bien en vases ouverts qu'en vases couverts.

2° Une *fusion réductrice*, qui se pratique pour préparer avec des oxydes, en ajoutant des corps contenant du charbon, des métaux ou des combinaisons métalliques primaires. Au point de vue de la réductibilité et de la température nécessaire pour la réduction, nous distinguons les oxydes métalliques en oxydes facilement réductibles et en oxydes difficilement réductibles; aux premiers appartiennent les oxydes de *plomb*, de *bismuth*, de *cuivre* et d'*antimoine*, aux seconds les oxydes de *fer*, de *manganèse*, d'*étain*, de *zinc*, de *nickel* et de *cobalt*. La réduction est accompagnée de la formation d'acide carbonique (avec les oxydes facilement réductibles) ou d'oxyde de carbone (avec les oxydes difficilement réductibles), lesquels gaz se dégagent à mesure qu'ils se produisent. La fusion réductrice n'a lieu qu'en vases couverts.

3° Une *fusion dissolvante*, qui a pour but de produire la dissolution de toute la masse fusible, et alors elle n'est employée que dans les essais de smalt; ou bien on veut opérer simplement la dissolution des terres et de quelques oxydes métalliques avec séparation simultanée d'autres métaux ou combinaisons métalliques. C'est pourquoi cette fusion n'est que très rarement une fusion dissolvante pure, mais elle constitue ordinairement une fusion *dissolvante et oxydante* ou *dissolvante et réductrice*, suivant que l'on a aussi en vue une oxydation ou une réduction d'une partie de la substance essayée.

Pour ces fusions, on emploie des vases ouverts et des vases fermés.

4° La *fusion précipitante* qui sert pour séparer des métaux de leurs combinaisons avec le soufre, l'antimoine et l'arsenic avec addition de précipitants appropriés; elle est toujours combinée avec une fusion dissolvante, et elle n'est effectuée que dans des vases couverts. Dans la fusion réductrice et précipitante, on place un petit morceau de charbon sur le fondant couvrant la masse, afin d'utiliser l'action oxydante de l'oxygène; on obtient ainsi pendant la fusion une atmosphère réductrice à l'intérieur du vase. On nomme *régule* le métal ou la matte résultant de l'une de ces fusions.

5° La *liquation*, qui sert pour séparer des métaux ou des combinaisons métalliques facilement fusibles des gangues difficilement fusibles.

6° La *fusion mélangeante*, qui est employée pour la préparation de certains alliages métalliques.

7° La *refonte*, qu sert simplement pour changer la forme de la matière à essayer et dans laquelle il faut éviter tout contact avec l'air.

La *sublimation* et la *distillation* ne sont plus maintenant que rarement employées ; on emploie pour ces opérations des tubes et des cornues en argile ou en fer.

Mélange des fondants avec l'échantillon ou formation du lit de fusion. — Pour effectuer les fusions que nous venons d'indiquer, les matières à essayer doivent être mélangées avec des fondants appropriés, afin de produire d'une part la dissolution de certains éléments en une masse homogène, la *scorie*, et d'autre part la séparation d'un métal ou d'une combinaison métallique.

Les *scories* sont des combinaisons de la silice avec les terres ou des oxydes métalliques; leur composition et leur fusibilité sont variables, et suivant la quantité de l'acide qu'elles renferment, c'est-à-dire leur *degré de silicification*, on des divise en :

Subsilicates,
Singulosilicates,
Bisilicates et
Trisilicates.

De même, suivant la nature des bases combinées avec la silice, on distingue les *scories des oxydes métalliques* et les *scories terreuses*. Comme le métallurgiste doit toujours produire des combinaisons

fusibles dans certaines limites de température qu'il ne faut pas dépasser, la connaissance de la fusibilité des scories offre pour lui une grande importance, et comme la silice ainsi que les terres et beaucoup d'oxydes métalliques sont infusibles par eux-mêmes, mais que les combinaisons que ces corps forment entre eux présentent une fusibilité variable avec leur composition qualitative et quantitative, nous allons indiquer les résultats des expériences qui ont été faites sur cet objet.

1° Les silicates simples des terres sont difficilement fusibles ; aussi ne sont-ils pas convenables pour produire des scories; ces silicates se classent dans l'ordre suivant :

Les silicates de chaux fondent à une température d'environ..				2100 à 2150°
» de baryte	»	»	....	2150 à 2200°
» de magnésie	»	»	....	2200 à 2250°
» d'alumine	»	»	....	2400°.

2° Les silicates des oxydes métalliques sont plus facilement fusibles; ils fondent à 1800° ou un peu au-dessous, et même en 1100° (silicate de plomb).

3° Les silicates des alcalis sont les plus fusibles.

4° Les bisilicates et les trisilicates des terres sont plus fusibles que les singulosilicates, et les trisilicates le sont plus que les bisilicates.

5° Les silicates doubles et en général les silicates mixtes sont plus facilement fusibles que les combinaisons simples. *Bodemann* a trouvé le silicate le plus fusible composé de la manière suivante :

$$4CS^2 + 3AS^2 = 4\,(3CaSiO^3) + 3\,(Al^2Si^3O^9),$$

et contenant dans 100 parties :

Silice......................	56
Chaux......................	30
Alumine....................	14

Pour *Plattner*, le silicate de la composition :

$$CS + AS = 3Ca^2SiO^4 + Al^4Si^3O^{12},$$

avec une teneur centésimale en :

Silice....................	de	40,1
Chaux....................	»	37,2
Alumine..................	»	22,7

est un silicate très facilement fusible, tandis que pour *Berthier* c'est celui qui offre la composition :

$$CS^2 + AS^2 = 3CaSiO^3 + Al^2Si^3O^9,$$

et la teneur centésimale en :

Silice....................	de	37,2
Chaux....................	»	26,5
Alumine..................	»	16,3

Tous ces silicates entrent en fusion complète à une température inférieure à 2000°.

Comme la chaux et l'alumine sont les terres qui se rencontrent le plus fréquemment dans la nature, c'est à ces corps que l'on a le plus souvent affaire, et l'on doit former le lit de fusion de façon qu'il se produise des scories dont la composition se rapproche de l'une de celles indiquées plus haut.

6° Les subsilicates contiennent pour la plupart des oxydes métalliques et ils sont alors très facilement fusibles.

7° Les aluminates, dans lesquels l'alumine comme corps amphotère joue le rôle de l'acide, sont plus difficilement fusibles que les silicates, de même qu'en général une grande teneur en alumine rend la scorie plus difficilement fusible.

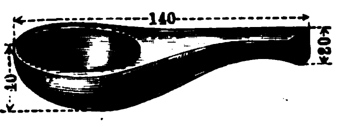


Fig. 121. — Capsule pour la préparation du lit de fusion.

8° Les silicates tout formés fondent plus tôt que ceux qui doivent prendre naissance pendant l'opération.

Des indications qui précèdent découlent les règles suivantes pour la formation du lit de fusion :

1° Il faut toujours produire des silicates mixtes et ajouter l'élément qui manque pour que le mélange offre la composition convenable.

2° On peut augmenter la fusibilité des silicates terreux en produisant simultanément des silicates métalliques et des silicates alcalins.

3° Une addition de silicate tout formé, qui fond plus tôt, a encore une action dissolvante sur les éléments à scorifier, et elle facilite également la fusion.

Si maintenant on connait les éléments de la substance à essayer, on peut à l'aide du tableau suivant déterminer facilement la quantité du fondant nécessaire :

I. — Une partie en poids de silice exige :			II. — Une partie en poids de bases exige :		
	Parties en poids de bases			Parties en poids de silice	
Parties en poids de chaux.............	Pour former un singulosilicate.	1,82	Une partie en poids de chaux.........	Pour former un singulosilicate.	0,55
Parties en poids de magnésie.........		1,30	Une partie en poids de magnésie......		0,77
Parties en poids d'alumine.............		1,11	Une partie en poids d'alumine.........		0,90
Parties en poids de protoxyde de fer..		2,33	Une partie en poids de protoxyde de fer.		0,42
Parties en poids de protoxyde de manganèse............		2,30	Une partie en poids de protoxyde de manganèse........		0,43
Parties en poids de chaux.............	Pour former un bisilicate.	0,90	Une partie en poids de chaux.	Pour former un bisilicate.	1,10
Parties en poids de magnésie..........		0,64	Une partie en poids de magnésie......		1,54
Parties en poids d'alumine.............		0,55	Une partie en poids d'alumine.........		1,80
Parties en poids de protoxyde de fer..		1,16	Une partie en poids de protoxyde de fer.		0,85
Parties en poids de protoxyde de manganèse............		1,15	Une partie en poids de protoxyde de manganèse.		0,86
Parties en poids de chaux.............	Pour former un sesquisilicate.	1,21	Une partie en poids de chaux.........	Pour former un sesquisilicate.	0,82
Parties en poids de magnésie.		0,86	Une partie en poids de magnésie.......		1,15
Parties en poids d'alumine.............		0,74	Une partie en poids d'alumine.........		1,35
Parties en poids de protoxyde de fer..		1,55	Une partie en poids de protoxyde de fer.		0,64
Parties en poids de protoxyde de manganèse............		1,54	Une partie en poids de protoxyde de manganèse		0,70

La *préparation du lit de fusion*, c'est-à-dire le mélange de la substance à essayer avec les fondants, se fait dans une capsule ou cuiller en métal de forme spéciale (fig. 121), ou dans un mortier, ou sur du papier glacé, ou enfin dans le vase même où doit avoir lieu la fusion. Les scories produites doivent toujours être bien fondues, parfaitement homogènes; elles ne doivent pas contenir de morceaux non fondus ou autres corps retenus mécaniquement; enfin aucune particule des oxydes du métal à extraire ne doit être dissoute dans la scorie.

Les essais fondus sont versés dans une lingotière et ensuite débarrassés de la scorie, nettoyés et pesés, ou bien on les laisse refroidir dans le vase où s'est effectuée la fusion, et alors on casse celui-ci avec un marteau, en agissant avec précaution, afin de ne pas briser ou faire perdre le régule; c'est pourquoi il faut toujours frapper où se trouve ce dernier.

III. Travaux chimiques par voie humide.

Ces travaux sont les suivants :

1° La *dissolution*,
2° La *désagrégation*,
3° L'*évaporation*,
4° La *filtration*,
5° La *décantation*,
6° La *précipitation*,
7° Le *chauffage au rouge* (dessiccation),
8° La *mensuration* des liquides et l'*analyse volumétrique*.

Dissolution. — La *dissolution* a pour but de faire passer un corps solide à l'état liquide. Si l'on excepte la dissolution des corps solubles dans l'eau, cette dissolution est toujours une *dissolution chimique*, c'est-à-dire que le corps à essayer ne se trouve plus dans le liquide préparé dans l'état qu'il possédait avant la dissolution, mais il s'est combiné en un corps nouveau avec le dissolvant employé, et non seulement il a perdu sa forme et ses propriétés primitives, mais encore il a acquis des propriétés toutes nouvelles.

Comme on emploie des acides pour obtenir des dissolutions avec les corps solides, la substance à essayer se trouve dans ces liquides sous forme de *sel*.

On favorise la dissolution en élevant plus ou moins la température, et il est toujours très convenable de se servir pour cette opération de vases en verre ou en porcelaine couverts avec des verres de montre, qui sont posés le côté concave tourné par en haut. Les corps qui en se dissolvant dégagent des gaz, et par suite produisent une effervescence, sont disssous dans des ballons dont on incline le col ou bien dans des cornues dont on a retranché la plus grande partie du col et que l'on place de façon que le ventre et ce qui reste du col soient tournés par en haut.

Désagrégation. — Les substances qui ne se dissolvent ni dans l'eau ni dans les acides doivent être converties en une forme soluble par fusion avec d'autres corps, opération que l'on a désignée sous le nom de *désagrégation.* On emploie ordinairement pour désagréger les substances les sels alcalins (mélange de carbonate de potassium et de carbonate de sodium, bisulfate de potassium), et quelquefois l'acide fluorhydrique (spath-fluor); l'opération est faite dans de grands creusets en platine chauffés à feu nu à l'aide d'une lampe, ou bien on place le creuset de platine couvert dans une tute caliciforme, dont le fond est garni avec un peu de magnésie calcinée et on remplit avec cette même substance l'intervalle compris entre les parois du creuset et celles de la tute; après quoi on couvre celle-ci, et l'on procède à la fusion dans un fourneau à vent.

Le mélange contenu dans le creuset doit être complètement fondu; si cette fusion est effectuée sur une lampe à gaz ou à alcool, on peut s'assurer, en soulevant le couvercle, si la masse ne dégage plus de bulles et est en fusion tranquille. On éteint alors la flamme, on laisse refroidir, on nettoie le creuset extérieurement, on ramollit la masse fondue en l'arrosant avec de l'eau bouillante, ou l'on fait tomber le tout dans une capsule en porcelaine bien propre; on peut dissoudre avec quelques gouttes d'un acide les dernières portions de la masse qui ont résisté à l'action de l'eau, en ayant soin, après l'addition de l'acide, de couvrir le creuset avec un verre de montre, et ensuite on lave encore avec de l'eau. Dans ce dernier cas, il faut être bien sûr que l'acide ajouté ne produit pas de précipité.

Évaporation. — Il est presque toujours nécessaire que la solution préparée soit limpide, et dans beaucoup de cas on n'a pas à s'occuper de la portion non entrée en dissolution. Pour être sûr

d'avoir éliminé de la solution préparée, de l'une ou l'autre manière, tout ce qui est insoluble, tout ce qui n'appartient pas à l'essai, il est nécessaire dans la plupart des cas de soumettre le liquide à une *évaporation*, qui expulse en même temps tout l'acide en excès que l'on a pu ajouter. On évapore soit seulement jusqu'à un certain degré de concentration, soit à siccité complète; on peut commencer l'évaporation à feu nu ou au bain de sable; mais vers la fin il est convenable de porter le liquide à siccité, en chauffant au bain-marie, afin d'éviter des pertes par projection.

L'évaporation est ordinairement effectuée dans des capsules en porcelaine, que l'on a soin de tenir couvertes avec un verre de montre de grandeur convenable; vers la fin de l'évaporation, il est bon d'agiter la masse avec une baguette de verre, jusqu'à ce qu'elle soit réduite en une poussière sèche; après quoi on reprend le résidu par l'eau pure ou acidulée et l'on filtre pour séparer les éléments insolubles.

Filtration. — Pour la filtration, il faut employer de bon papier non collé laissant aussi peu de cendre que possible. Les bords du filtre

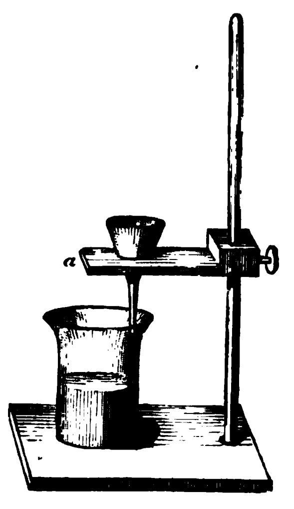



Fig. 122. — Support à entonnoir.

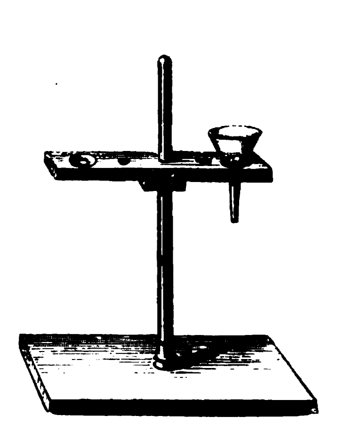


Fig. 123. — Support à entonnoir.

ne doivent jamais dépasser celui de l'entonnoir, et le filtre lui-même doit être exactement appliqué contre les parois de ce dernier; c'est pourquoi il faut ouvrir le filtre dans l'entonnoir, dont l'angle est un



Fig. 124. — Filtre de Bunsen.

peu supérieur à 60°, de façon à donner à ses parois un écartement correspondant à cet angle, ce qui est plus facile à montrer qu'à décrire ; le filtre est ensuite humecté avec de l'eau, on laisse égoutter celle-ci, et l'on place l'entonnoir sur un support (fig. 122 et 123) ; on vide ensuite peu à peu sur le filtre le vase renfermant le liquide avec le précipité, après avoir bien laissé déposer celuici ; on verse d'abord le liquide clair surnageant, sans remuer le précipité, et pour cela on appuie le bord du vase contenant le liquide à filtrer contre une baguette de verre en dirigeant celle-ci vers un des côtés du filtre, mais jamais au milieu ; on fait couler le liquide le long de la baguette ; en procédant ainsi, on n'a pas à craindre de pertes par projection. Afin d'empêcher que des gouttes du liquide cou-

lent le long de la paroi extérieure du vase et de faciliter le retour du liquide dans ce dernier lorsqu'on cesse de verser, on couvre d'une légère couche de suif le bord du vase par lequel on verse. On remplit le filtre à peu près aux trois quarts, jamais plus, et toujours on le laisse se vider avant de le remplir de nouveau. Le liquide filtré est recueilli dans un vase approprié (ballon, vase à précipiter ou capsule), et il faut toujours faire en sorte qu'il tombe goutte à goutte sur le côté du vase et jamais au milieu du liquide, parce qu'il pourrait également en résulter des pertes par projection; on appuie ordinairement le bec de l'entonnoir contre la partie supérieure de la paroi interne du récipient, comme le montre la figure 122. On fait bien, lorsque c'est possible, de filtrer le liquide chaud, parce que des liquides chauds filtrent mieux que des liquides froids; mais en général cela ne peut se faire que lorsque le précipité ou le résidu, qui doit être séparé, n'est pas finement pulvérulent, mais floconneux ou granuleux.

Filtration avec aspiration du liquide. — La filtration est une des opérations les plus longues; pour l'accélérer, on emploie depuis quelque temps avec avantage un procédé qui consiste à fermer hermétiquement le vase placé au-dessous du filtre pour recevoir le liquide et à y raréfier l'air; de cette façon, l'atmosphère extérieure exerce une pression plus forte que celle qui existe dans le vase et force le liquide à traverser les parois du filtre.

Ces conditions peuvent être réalisées à l'aide de l'appareil imaginé par *Bunsen* et représenté par la figure 124. A et B sont deux grands flacons de même capacité (de 4 ou 5 litres au moins); tous les deux sont munis tout près de leur fond d'un robinet destiné à régler l'écoulement de l'eau. Le robinet étant fermé, on remplit le flacon A avec de l'eau; au moyen d'un tube en caoutchouc *a*, qui doit avoir un diamètre assez petit, mais des parois épaisses, on fait communiquer le vase A avec le flacon B; on place A aussi haut que possible (à une hauteur de 2 m. 50 à 3 mètres au-dessus du flacon inférieur), par exemple sur l'étagère de la table de travail, et l'on pose B sur le plancher; à l'aide d'un tube en caoutchouc *b*, on met le flacon supérieur A en communication avec le vase C (qui doit être en verre épais), dans le bouchon duquel est fixé hermétiquement l'entonnoir contenant le filtre. Si maintenant on ouvre le robinet de A, l'eau coule du flacon supérieur dans l'inférieur (naturellement après que l'on a aussi ouvert le robinet de ce der-

nier) et raréfie l'air dans le flacon A, ainsi que dans le vase C, qui communique avec lui. Par suite de cette différence de pression, le liquide contenu dans l'entonnoir filtre avec une grande rapidité. Lorsque l'eau du flacon supérieur s'est écoulée, il suffit simplement de mettre celui-ci à la place de l'inférieur, et ce dernier à la place du supérieur, puis d'adapter le tube en caoutchouc *b* au tube de verre fixé dans le bouchon du flacon B, et l'on peut alors faire de nouveau fonctionner l'appareil.

Pour réussir dans l'emploi de cette méthode, il est indispensable de choisir un entonnoir à surface parfaitement plane et [illegible] un angle bien saillant de 60°, et en outre d'adapter exactement le filtre dans l'entonnoir, de façon que, après avoir été humecté avec de l'eau, il touche partout la surface interne, sans qu'il y ait de bulles d'air entre cette surface et le filtre. Malgré ces précautions, on voit quelquefois les filtres se déchirer sous l'influence de la grande différence de pression. Mais il est facile de remédier à cet inconvénient en introduisant dans l'entonnoir un autre petit entonnoir en platine, dont les parois extrêmement minces s'appliquent parfaitement sur celles de l'entonnoir de verre et qui remplit exactement la pointe de celui-ci. On peut se procurer, dans le commerce, ces petits entonnoirs en platine ou bien les confectionner soi-même d'après le procédé indiqué par *Bunsen* [1].

Dans cette méthode de filtration, le filtre peut être rempli presque jusqu'au bord; la filtration terminée, on lave en versant de l'eau avec précaution jusqu'au-dessus du bord du filtre; de cette façon, le précipité adhérent fortement aux parois du filtre n'est pas dérangé; lorsque ce lavage doit être répété trois ou quatre fois, il ne faut pas se servir de la fiole à jet, mais verser l'eau avec un vase à bec (gobelet de verre), en faisant couler le liquide le long des parois de l'entonnoir.

L'appareil à filtration imaginé par *E. Fleischer* [2] est beaucoup plus simple et tout aussi efficace que celui de *Bunsen*. Il est représenté par la figure 125; le flacon A offre une capacité d'environ trois quarts de litre à un litre; son col, qui est muni d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, a 5 à 6 centimètres de dia-

[1] Voy. Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition française, traduite par C. Forthomme, p. 78. Paris, 1879.

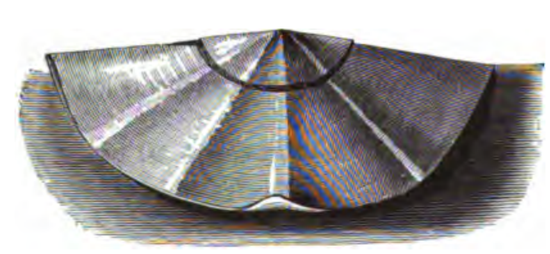
[2] *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit sur la 2e édition allemande par L. Gautier, p. 36. Paris, 1880.

mètre. L'entonnoir de verre qui reçoit le liquide à filtrer après que le filtre y a été placé présente un diamètre de 6 à 7 centimètres.

L'ajutage en verre *m*, qui, au moyen d'un tuyau en caoutchouc, est relié avec le tube d'aspiration recourbé à angle droit, a une longueur d'environ 1 décimètre et un diamètre de 4 à 5 millimètres. Enfin, le robinet à pince *q* peut, suivant les besoins, être poussé sur le tuyau en caoutchouc (pour empêcher la pénétration de l'air extérieur) ou sur l'ajutage *m* (pour faire entrer l'air). La confection du filtre offre une grande importance : on coupe deux filtres, l'un avec un rayon de 5 à 6 centimètres correspondant à la grandeur de l'entonnoir, et l'autre avec un rayon de 1 centimètre à 1 centimètre 1/2 seulement (mais pas plus petit). On plie les deux filtres en demi-cercle, et l'on place le plus grand dans le plus petit, de façon que le centre et les plis de chaque filtre coïncident, comme le montre la figure 126. On les plie maintenant comme à l'ordinaire, et l'on obtient alors un filtre qui est double vers la pointe, mais qui intérieurement présente la surface ordinaire d'un filtre simple. Lorsque le filtre a été placé dans l'entonnoir (en faisant descendre la pointe aussi bas que possible), on le mouille fortement, et, aspirant en *m*, on l'applique bien exactement contre les parois de l'entonnoir, de façon à empêcher autant que possible, pendant la



Fig. 125. — Appareil à filtration de Fleischer.


Fig. 126. — Filtre de l'appareil de Fleischer.

filtration, la pénétration de l'air entre le filtre et l'entonnoir.

La manière de se servir de l'appareil ainsi disposé est extrêmement simple. On pousse d'abord *q* sur *m*, et, après avoir versé la première portion du liquide, on laisse filtrer pendant quelques instants à la pression ordinaire. On aspire ensuite plusieurs fois (en fermant le tuyau de caoutchouc entre chaque opération); s'il passe encore de l'air entre le filtre et l'entonnoir, on presse le filtre avec précaution contre ce dernier, en l'arrosant, s'il est sec, avec de l'eau distillée, et, lorsque l'air est suffisamment raréfié, on ferme le robinet à pince. Par suite du vide partiel produit dans le flacon A, l'appareil fonctionne sans interruption, jusqu'à ce que le liquide ait été complètement aspiré. On verse alors dans le filtre une nouvelle quantité de liquide, et l'on rétablit le vide en aspirant encore plusieurs fois en *m*.

Les appareils à aspiration les plus commodes sont les *pompes aérohydriques*, mais elles sont plus compliquées [1].

Décantation. — Si le résidu ou le précipité contenu dans le liquide à filtrer offre un poids spécifique élevé et se dépose bien et avec rapidité, on peut, pour éviter une longue filtration, procéder à une décantation; cette opération doit être faite avec toutes les précautions convenables et répétée jusqu'à ce que, dans la dernière eau de lavage écoulée, on ne trouve plus de traces du corps ou des corps contenus dans le liquide décanté. On emploie alors beaucoup plus d'eau de lavage que dans la filtration, et, afin d'être bien certain de n'avoir rien entraîné du corps à séparer avec les liquides décantés, on laisse reposer ceux-ci pendant une demi-journée; en général, on n'effectue guère cette opération que lorsqu'on ne veut pas recueillir le liquide limpide, mais bien le corps solide, que l'on fait ensuite tomber directement dans un vase, pour l'y dessécher ou le chauffer au rouge et en déterminer le poids.

Lavage. — Une fois la filtration effectuée, il faut laver avec soin le résidu resté sur le filtre, afin de le débarrasser des substances étrangères encore adhérentes provenant du liquide filtré; cette opération porte le nom de *lavage*, et on la pratique à l'aide de la fiole à jet (fig. 127 et 128). Avant de projeter une nouvelle quantité

[1] Voy. Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition française, p. 79.

de liquide sur le résidu, il faut toujours laisser écouler celui qui a été ajouté précédemment; si l'eau bouillante peut être employée pour le lavage, il faut la préférer pour les raisons indiquées précédemment, et dans ce cas la fiole à jet doit être munie d'une poignée *b* (fig. 128) ou son col simplement entouré d'une corde. Pour effectuer le lavage, on souffle dans la fiole à jet par le tube recourbé à angle obtus, et l'on obtient ainsi un filet d'eau continu s'échappant par le tube effilé *a* (fig. 127), que l'on dirige, non pas directement sur la substance contenue dans le filtre, afin d'éviter toute projec-



Fig. 127. — Fiole à jet.



Fig. 128. — Fiole à jet.

tion de celle-ci, mais sur une partie du filtre non recouverte par la substance, et plus tard il est nécessaire de pousser peu à peu vers la pointe du filtre les particules du précipité qui adhèrent à ses parois. Il faut bien laver les bords supérieurs du filtre, afin de les dépouiller complètement du liquide filtré, et le lavage est terminé lorsque le liquide qui s'écoule du filtre s'évapore sur une lame de platine sans laisser de résidu.

Précipitation. — La précipitation est une opération qui consiste à faire passer à l'état insoluble un corps qui se trouve en dissolution, afin d'effectuer la détermination de son poids ou de le séparer de la dissolution, lorsqu'il constitue un obstacle pour la détermination d'un autre corps dissous. Lorsque c'est possible, on fait les précipitations dans des gobelets à fond plat (vases à précipiter),

qui sont les vases les plus commodes pour recueillir les précipités sur le filtre; le précipité, après que son dépôt s'est effectué, est séparé du liquide où il était suspendu par filtration ou décantation.

Chauffage au rouge (*dessiccation*) *des précipités*. — Les précipités dont le poids doit être déterminé sont, après lavage convenable, desséchés sur le filtre et, si c'est possible, chauffés au rouge avant d'être portés sur la balance; les corps qui ne peuvent pas supporter un chauffage au rouge doivent être filtrés et desséchés sur des filtres que l'on a eu soin de dessécher et de peser avant la filtration, et cette dessiccation doit être faite à la température à laquelle le filtre, avec son contenu, doit être ultérieurement desséché. On dessèche jusqu'à ce que deux pesées successives soient parfaitement concordantes, et pour la pesée on place ordinairement le filtre entre deux verres de montre serrés par une pince (fig. 129) et exactement tarés; en retranchant le poids du filtre, on obtient le poids de son contenu.



Fig. 129. — Verres de montre pour la pesée des filtres desséchés.

Si les précipités peuvent être chauffés au rouge, on les soumet à ce traitement dans des creusets en platine ou en porcelaine; si c'est possible, on emploie les premiers de préférence aux seconds. Il vaut mieux séparer le précipité du filtre et incinérer d'abord ce dernier avant d'y ajouter son contenu et de le chauffer au rouge. Dans ce but, on retire de l'entonnoir le filtre bien desséché, on place devant soi sur la table une feuille de papier glacé, on presse

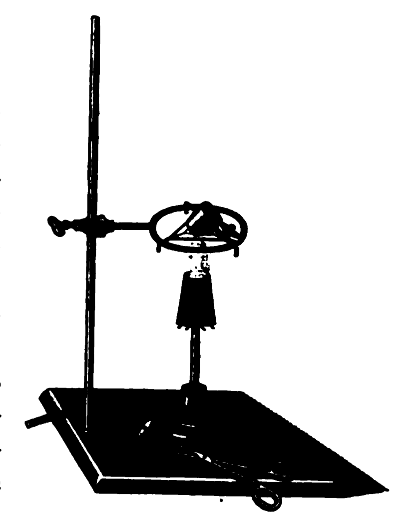


Fig. 130. — Chauffage au rouge des précipités.

contre le filtre avec beaucoup de précaution, afin de détacher son contenu, on fait tomber celui-ci sur la feuille de papier glacé, on presse encore et on frotte légèrement les deux faces du filtre plié en deux pour détacher les particules encore adhérentes, que l'on ajoute à celles détachées précédemment, et l'on couvre la poudre et les parcelles ainsi obtenues avec un entonnoir renversé; on plie alors le filtre vide, puis on le met dans le creuset préalablement taré et on l'incinère, en inclinant le creuset sur un triangle en fil métallique disposé au-dessus de la lampe (fig. 130). Une fois le filtre incinéré, on laisse refroidir le creuset, on le pose ensuite sur une seconde feuille de papier glacé, on y verse la poudre et les parcelles recueillies sur la première feuille de papier, où l'on fait tomber les particules restées adhérentes à l'aide d'un petit pinceau, on place le creuset sur la lampe, on le couvre et on calcine.

On peut aussi verser immédiatement dans le creuset le précipité recueilli sur le papier glacé, calciner après avoir couvert le creuset, puis laisser refroidir dans l'exsiccateur et incinérer le filtre sur le couvercle; on ajoute alors la cendre du filtre dans le creuset, on chauffe encore celui-ci au rouge pendant quelques instants, après quoi on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse.

Analyse volumétrique. — L'*analyse volumétrique*[1] s'est tellement développée et perfectionnée que maintenant elle peut être considérée comme une partie indépendante et intégrante de la chimie analytique, et, comme l'analyse pondérale, elle est utilisée non seulement pour les besoins du commerce et de l'industrie, mais encore dans les travaux scientifiques. Ces méthodes de dosage ont été également introduites dans les usines métallurgiques, et quelques-unes sont tellement précises, lorsqu'on les applique à la détermination de la teneur des substances métalliques, que les résultats qu'elles fournissent ne le cèdent en rien à ceux que donne l'analyse pondérale, tandis que d'autres, bien que n'offrant pas la même exactitude, se rapprochent cependant assez des méthodes pondérales pour que le métallurgiste puisse s'en servir dans ses recherches. Les méthodes qui donnent des indications moins exactes ou qui ne sont pas encore passées dans la pratique ne seront décrites

[1] Consultez E. Fleischer, *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit sur la 2e édit. allemande par L. Gautier, Paris, 1880.

que brièvement, ou nous nous contenterons d'en exposer simplement le principe.

La méthode volumétrique présente sur les procédés docimasiques ordinaires cet avantage qu'elle permet d'obtenir les résultats toujours exacts en un temps souvent beaucoup plus court, et en outre, comme on épargne beaucoup de combustible, une analyse par cette méthode exige une dépense bien moins grande; cependant elle nécessite quelques appareils spéciaux, que nous avons déjà fait connaître.

L'analyse volumétrique consiste à faire agir sur un volume mesuré de la solution contenant le corps à doser la solution d'un autre corps qui produit avec le premier une réaction déterminée et dont la valeur chimique pour l'unité de volume (ou le titre) est connue; le volume employé de la seconde solution pour achever la réaction sert à calculer la proportion du corps contenu dans le premier liquide.

Il résulte de là que la première condition à remplir pour effectuer avec exactitude l'analyse volumétrique, c'est de déterminer exactement la valeur ou le titre du réactif, détermination qui, avec des solutions ne se conservant pas sans éprouver d'altération, doit être effectuée à chaque fois que l'on veut en faire usage.

Les *liqueurs titrées*, c'est-à-dire les liquides dont le titre est exactement déterminé avant de procéder à l'essai, sont préparées par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

1° On dissout une quantité exactement pesée d'un corps solide, puis on étend à un volume déterminé, de façon à connaître immédiatement la valeur chimique d'une unité de volume de la solution préparée vis-à-vis du corps à essayer; dans ce cas, on dissout de la substance, dans un litre, un nombre de grammes représentant son poids atomique, et l'on a alors ce qu'on appelle une *solution normale*, tandis que l'on désigne sous le nom de *solution normale décime* la liqueur ne contenant en dissolution que le nombre de grammes correspondant au dixième du poids atomique. Lorsque ces dissolutions ont été préparées avec toutes les précautions nécessaires, il est pour ainsi dire inutile d'en déterminer le titre, bien qu'à chaque fois que l'on s'en sert il soit convenable de s'assurer si ce titre est bien exact.

2° En dissolvant une quantité de substance non pesée, mais en rapport avec la concentration que doit avoir la dissolution, on pré-

pare une *solution empirique*, dont on détermine ensuite le titre, et dans ce but on fait agir des quantités mesurées de cette dissolution sur des volumes exactement mesurés de la solution d'un corps dont on connaît la teneur en ce corps et pour la détermination duquel doit servir la solution empirique.

La fin des analyses volumétriques peut être reconnue de différentes manières :

1° A un simple *changement de coloration* dans la solution essayée, ou

2° A une *réaction* parfaitement visible des liquides essayés *sur une troisième substance ajoutée*. Les dosages dont la fin est annoncée par l'un ou l'autre de ces phénomènes sont des *analyses par oxydation* ou des *analyses par réduction*, et le troisième corps ajouté est appelé *indicateur*.

3° A ce qu'*une nouvelle addition du réactif* à la solution essayée *ne produit plus de précipité;* les dosages ainsi effectués portent le nom d'*analyses par précipitation*. Mais toujours la fin de l'analyse, la *réaction finale*, se manifeste par un phénomène frappant, et du volume de liqueur titrée employé on déduit par le calcul la teneur de la substance soumise à l'essai.

PARTIE SPÉCIALE

COMBUSTIBLES

Les *combustibles* sont employés dans les usines soit à l'état brut (bois, tourbe, lignite, houille), soit à l'état carbonisé (charbon de bois, charbon de tourbe, coke); les premiers brûlent avec flamme lorsque le contact de l'air est complet; les seconds ne flamment pas, même quand cette condition est réalisée.

Composition des combustibles.

Bois. — Séché à l'air, le *bois* se compose en moyenne de 18 à 20 pour 100 d'*eau hygroscopique* et de 80 à 82 pour 100 de masse solide; dans celle-ci, il y a également de l'hydrogène et de l'oxygène, et à peu près dans les mêmes proportions que dans l'eau. Le bois, desséché à une température supérieure au point d'ébullition de l'eau (à 120°), abandonne son eau hygroscopique, et il est alors composé à peu près de 50 pour 100 de carbone, la cendre comprise, et de 50 pour 100 d'eau chimiquement combinée; dans cet état, le bois porte le nom de *bois torréfié.* La *teneur en cendre du bois* dépasse à peine 1 pour 100.

Tourbe. — La *tourbe* offre une composition très variable; la teneur en eau de la tourbe *séchée à l'air* s'élève en moyenne à 25 pour 100, avec 75 pour 100 de masse tourbeuse solide, y compris les éléments de la cendre (d'après *Karsten*, la teneur en eau de la tourbe séchée à l'air varie entre 25 et 50 pour 100). La *teneur en cendre* oscille entre 1 et 30 pour 100. La tourbe torréfiée se compose en moyenne de 38 pour 100 d'eau, de 2 pour 100 d'hydrogène et de 60 pour 100 de carbone.

Lignite. — Le *lignite* offre une composition qui se rapproche de celle de la tourbe; sa *teneur en cendre* est quelquefois très considérable ; en moyenne, elle n'est pas inférieure à 5 pour 100, et elle dépasse rarement 10 pour 100. La *teneur en eau* du lignite fraîchement extrait peut s'élever jusqu'à 50 pour 100, mais celle du lignite séché à l'air n'est pas généralement supérieure à 20 pour 100. En moyenne, le lignite, suivant sa structure, est composé de :

Carbone....................	48 à 60	pour 100.
Hydrogène..................	1 à 3	»
Eau chimiquement combinée.	31 à 17	»
Eau hygroscopique..........	20	»

Houilles. — Suivant le produit qu'elles donnent lorsqu'on les carbonise, on divise les houilles en houilles *maigres*, houilles *demi-grasses* et houilles *grasses*. L'*anthracite* est une variété de houille dans laquelle la transformation des principes organiques est arrivée à peu près à sa phase extrême [1].

La houille offre une composition variable avec sa constitution et son âge; en moyenne, elle contient :

Houille maigre......	77	p. 100 de carbone,	5	p. 100 d'hydrog.,	18	p. 100 d'oxyg.
Houille demi-grasse.	83	»	»	5	»	»	12	»	»
Houille grasse......	87	»	»	5	»	»	8	»	»
Anthracite.........	95	»	»	3	»	»	2	»	»

La *teneur en eau hygroscopique* est, dans :

La houille maigre, de.............	23	p. 100.
La houille demi-grasse, de........	16	»
La houille grasse, de.............	13	»
L'anthracite, de..................	7	»

La *teneur en cendre* des meilleures sortes de houille dépasse rarement 5 pour 100.

Charbons de bois et de tourbe. — Le *charbon de bois* se compose en moyenne de 97 pour 100 de carbone et de 3 pour 100 de cendre; sa teneur en eau hygroscopique est très variable, et elle dépend de sa porosité et de son ancienneté; avec 100 parties de bois séché à l'air, on obtient en moyenne 20 à 22 pour 100 de charbon de bois.

[1] Voy. Wagner et L. Gautier, *Nouveau traité de chimie industrielle*, t. II, p. 859 et 862.

Le *charbon de tourbe* contient :

Carbone..................	34 à 86 p. 100.
Eau........................	10 »
Cendre....................	56 à 4 »

100 parties de tourbe soumises à une carbonisation lente donnent environ 25 parties de charbon de tourbe.

Coke de lignite. — Le coke de lignite étant généralement dépourvu de cohérence et friable, il n'a pas jusqu'à présent été employé, et il est réservé à l'avenir de produire avec le lignite, par mélange d'une matière agglutinante convenable, un coke solide et susceptible d'être employé. Les lignites pauvres en cendre donnent de 40 à 50 pour 100 de coke.

Coke de houille. — Les cokes se divisent, d'après leur aspect extérieur, en *cokes maigres*, *cokes demi-gras* et *cokes gras*, absolument comme les houilles, d'après le produit qu'elles donnent lorsqu'on les soumet à la carbonisation. La pratique a montré que la propriété de donner un coke dense et fondu dépend de la proportion dans laquelle l'oxygène et l'hydrogène se trouvent dans les houilles ; une houille s'agglutine d'autant plus qu'elle renferme une plus grande proportion d'*hydrogène disponible*, c'est-à-dire que la différence entre la quantité totale de l'hydrogène et celle qui est nécessaire pour former de l'eau avec l'oxygène présent est plus grande [1]. Les cokes de houille se composent en général de :

Carbone....................	85 à 93 p. 100.
Cendre......................	5 à 3 »
Eau hygroscopique.........	10 à 5 »

Mais fréquemment la *teneur en cendre* dépasse 10 et même quelquefois 20 pour 100.

Essai des combustibles.

On commence toujours l'*essai des combustibles* par l'expérience préliminaire suivante, qui est importante pour la pratique : dans un fourneau à vent, où l'on a déjà allumé du feu, on jette quelques kilogrammes du combustible divisé en morceaux de la grosseur d'un œuf à peu près, et l'on observe si le combustible s'enflamme

[1] Voy. *Wagner* et *L. Gautier*, loc. cit., p. 863.

facilement ou difficilement, s'il se délite facilement, si la flamme est fuligineuse, s'il brûle avec une flamme tranquille ou crépitante, longue ou courte, avec ou sans odeur, etc. Ces observations sont déjà suffisantes pour permettre de tirer des conclusions sur les usages auxquels le combustible peut être employé.

Les essais relatifs aux autres propriétés du combustible comprennent :

1° La détermination de la *teneur en cendre;*

2° La détermination de la *teneur en eau* (*en humidité*)*;*

3° La détermination du *rendement en charbon;*

4° La détermination du *rendement en coke;*

5° La détermination de l'*effet calorifique absolu* et *pyrométrique;*

6° La détermination du *rendement en gaz des houilles;*

7° La détermination de la *teneur en soufre des houilles et des cokes;*

8° La détermination de l'*équivalent des combustibles fossiles par rapport à un mètre cube de bois.*

Détermination de la teneur en cendre. — On pèse 5 à 10 grammes du combustible divisé en fragments grossiers, on place cette quantité dans un têt à rôtir, que l'on couvre avec un autre têt et l'on introduit le tout dans un moufle chauffé au rouge; aussitôt que le combustible a cessé de flammer, on enlève le têt, servant de couvercle et l'on brûle le combustible à l'air libre, en élevant à la fin la température. Après le refroidissement, on porte la cendre sur la balance et on la pèse.

On peut déterminer plus exactemeut la teneur en cendre en brûlant des combustibles (houilles) réduits en poudre fine dans un creuset de platine ou de porcelaine. Pour reconnaître s'il existe encore des parcelles de charbon dans la cendre, on humecte celle-ci avec de l'alcool et l'on brasse avec un fil de platine; des parcelles de charbon se laissent de cette façon facilement distinguer. On brûle alors l'alcool et l'on continue l'incinération.

D'après *Muck*, on ne trouve de grandes différences dans les déterminations de cendre que lorsque le charbon contient beaucoup de soufre et peu de chaux, parce qu'alors il se volatilise des quantités variables de soufre, tandis que la chaux retient l'acide sulfurique. Le degré de sécheresse des houilles est sans influence pour le charbon séché à l'air, puisque, le charbon sec ayant une

teneur en cendre de 5 p. 100 avec 2 à 5 p. 100 d'humidité, les différences dans les déterminations de cendre ne sont que de 0,1 à 0,26 p. 100. Les charbons séchés à l'air contiennent 1 à 2 p. 100 d'humidité; avec plus d'humidité et une teneur en cendre plus élevée, ces différences sont plus importantes.

Si l'on n'a pas de fourneau à moufles pour effectuer comme on vient de le dire la détermination de la cendre, on peut procéder de la manière suivante : On débite en bûchettes très minces un kilogramme de bois de hêtre, dont on détermine une fois pour toutes la teneur en cendre, on l'allume dans un fourneau à vent dont on a nettoyé préalablement la grille et le cendrier, et on entretient le feu en ajoutant peu à peu 3 à 5 kilogrammes du combustible à essayer. Une fois le feu éteint et la cendre refroidie, on enlève celle-ci avec soin du cendrier et de la grille à l'aide d'une barbe de plume ou d'une patte de lièvre et on la pèse; on retranche la teneur en cendre du bois de hêtre. Cette méthode donne d'excellents résultats, lorsqu'on procède avec tout le soin nécessaire.

Détermination de la teneur en eau (en humidité). — Sur la balance on fait la tare exacte d'un creuset de porcelaine un peu grand, on remplit celui-ci aux deux tiers avec le combustible grossièrement pulvérisé, on pèse de nouveau, afin de connaître le poids du combustible pris pour l'essai, et l'on introduit le tout dans un bain d'air, où l'on entretient une température de 110 à 120°. On dessèche pendant une ou deux heures, puis on retire le creuset, on le laisse refroidir dans un exsiccateur, dans lequel on le porte à la balance, on pèse et on note le poids. Cela fait, on dessèche encore pendant longtemps et l'on pèse de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent les mêmes résultats. La perte de poids représente la *teneur en eau hygroscopique* de la quantité de combustible pesée. Les grains de la poudre de combustible prise pour l'essai doivent être aussi égaux et aussi fins que possible, parce que des grains grossiers et inégaux donnent des résultats variables.

Détermination du rendement en charbon. — On pèse exactement un cube ou un prisme de bois et on le dispose dans un creuset au milieu de poudre de charbon de bois, de façon que ses angles et ses côtés ne touchent nulle part les parois du creuset, puis on remplit complètement celui-ci avec de la poudre de charbon de bois, on met le couvercle en place, on le lute, et on introduit le tout dans

un fourneau à vent dont tous les registres sont garnis d'argile, afin de diminuer autant que possible le tirage. On remplit ensuite le fourneau avec du charbon menu, que l'on tasse fortement, de façon à ne pas permettre une combustion vive, et l'on allume par en haut. On laisse le feu se propager de haut en bas, et seulement au bout de six ou sept heures on élève peu à peu la température, en enlevant d'abord l'argile qui garnit les joints des registres et ouvrant ensuite ceux-ci peu à peu. La carbonisation dure environ dix heures; on ajoute du charbon menu, si c'est nécessaire. On laisse le feu tomber et le creuset refroidir, puis on découvre celui-ci et on en retire le charbon, que l'on débarrasse du poussier adhérent à l'aide d'un fort pinceau; on pèse immédiatement. Il ne faut pas souffler sur le charbon pour en ôter la poussière.

On arrive plus rapidement au but en chauffant au rouge dans une tute couverte le combustible pesé; aussitôt que l'échantillon a cessé de flammer, on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air et l'on pèse. Avec cette méthode de carbonisation rapide, les résultats sont plus faibles.

Détermination du rendement en coke. — On procède de la manière suivante : On pèse 30 à 40 grammes du charbon à transformer en coke, on les introduit dans une tute ventrue (fig. 131), que l'on couvre avec le pied d'une tute hors d'usage, et on lute faiblement.

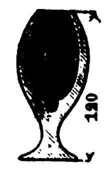


Fig. 131. Tute.

Le vase ainsi disposé est placé dans un fourneau à vent ou mieux dans un fourneau à moufles porté d'avance au rouge clair, et on l'y chauffe jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de gaz combustibles; on retire alors la tute, on la laisse refroidir, on la brise et l'on pèse le coke obtenu. Pour cet essai, une tute est plus convenable qu'un creuset, parce qu'elle va en se rétrécissant vers sa partie supérieure, ce qui empêche le charbon de se boursoufler, et la transformation en coke a lieu sous une certaine pression, qui est favorable à la production du coke. Comme les charbons perdent beaucoup de leur propriété agglutinante par un long séjour au contact de l'air, il faut employer pour cet essai des charbons aussi frais que possible.

Richter a indiqué le procédé suivant pour la détermination comparative de la propriété agglutinante des houilles : 1 gramme de la houille réduite en poudre fine est mélangé intimement avec une certaine quantité de poudre de quartz (0 gr. 1, 0 g. 2, 0 gr. 3, etc.).

et le mélange est chauffé dans un creuset de porcelaine couvert tant qu'il se dégage des gaz brûlant avec une flamme éclairante. Le tourteau de coke ainsi produit est déposé avec précaution sur une plaque de tôle, de façon qu'il repose sur celle-ci par sa base. On place ensuite sur le tourteau un poids de 1/2 kilogramme; la masse est écrasée par cette charge, ou bien, au contraire, elle résiste à la pression et reste entière. Dans le premier cas, on répète l'expérience avec une quantité de quartz plus faible, dans le second avec une quantité plus grande, et jusqu'à ce que le tourteau puisse supporter le poids sans se briser. La quantité de quartz employée, que dans chaque expérience on diminue ou on augmente de 0 gr. 1, sert de mesure pour la propriété agglutinante. Si par exemple pour écraser le coke produit avec 1 gramme de la houille essayée il a été nécessaire d'ajouter 0 gr. 9 de poudre de quartz, la propriété agglutinante de cette houille est égale à 9, c'est-à-dire qu'elle est représentée par le poids du quartz ajouté.

Détermination des effets calorifiques.

Effet calorifique absolu. — La méthode indiquée par *Berthier* est généralement suffisante pour l'essai des combustibles dans les usines métallurgiques; elle repose sur la loi de *Welter*, d'après laquelle *les effets calorifiques absolus, c'est-à-dire les quantités de chaleur que développent les différents combustibles en brûlant complètement sont en raison directe des quantités d'oxygène nécessaires pour leur combustion*. Mais, suivant *Fabre* et *Silbermann*, cette loi n'est pas tout à fait exacte, les résultats des essais effectués d'après la méthode de *Berthier* sont un peu trop faibles, et ils se rapprochent d'autant plus de la vérité que le combustible essayé est plus pauvre en hydrogène disponible. C'est pourquoi on obtient des résultats plus inexacts avec les houilles grasses; mais pour la pratique la méthode donne des indications très utiles.

Méthode de Berthier. — On pèse 1 gramme du combustible réduit en poudre fine et bien sec (le bois est employé sous forme de sciure ou de râpure très menue), sur une feuille de papier glacé, on le mélange intimement à l'aide d'une baguette de verre avec 40 grammes d'oxychlorure de plomb, on introduit le mélange dans une tute cylindrique étroite, on couvre avec 30 grammes d'oxychlorure de

plomb, et l'on ajoute encore par-dessus ce dernier une couche de poudre de verre épaisse de 6 millimètres à peu près. On lute la tute avec précaution, sans l'incliner, afin de ne pas déranger son contenu ; on la fixe sur le fromage et on l'introduit dans le fourneau; on chauffe d'abord avec précaution jusqu'à ce que la masse bouillonnante soit entrée en fusion, et l'on donne alors un coup de feu. En trois quarts d'heure l'essai est terminé. On laisse refroidir, on casse la tute et on sépare le régule de plomb de la scorie; on examine si la scorie contient des grains de plomb, ce qui ne doit pas être; on débarrasse de la poussière de litharge adhérente le régule de plomb, séparé de la scorie et martelé, et on le pèse. Il faut toujours effectuer deux essais en même temps; les deux régules de plomb ne doivent pas présenter une différence de poids supérieure à 0 gr. 1.

Pour que l'essai réussisse, il est nécessaire que l'échantillon du combustible soit broyé aussi finement que possible et pesé très exactement, parce qu'autrement l'erreur se multiplie; la litharge (l'oxychlorure de plomb) doit être tout à fait exempte de substances organiques, de poussière, etc., et elle ne doit pas contenir de granules de plomb métallique. Il faut éviter que des gaz réducteurs provenant du feu de charbon entourant le creuset pénètrent dans ce dernier, et dans ce but on fait le feu avec de gros morceaux de charbon, de façon que les gaz produits par la combustion puissent se dégager librement entre les espaces laissés par les charbons.

Il est toujours bon, au lieu de la litharge (oxyde de plomb) qu'employait *Berthier*, de se servir de l'*oxychlorure de plomb*, proposé par *Forchhammer;* beaucoup de combustibles, comme le bois, la tourbe, les houilles riches en hydrogène, se décomposent bien avant que la litharge soit fondue, par conséquent avant que celle-ci puisse agir, ce qui fait que les résultats sont trop faibles; mais l'oxychlorure de plomb fond à une température plus basse et par suite agit plus tôt, et le dégagement de produits de décomposition non brûlés est ainsi évité.

Préparation de l'oxychlorure de plomb. — Pour obtenir l'oxychlorure de plomb, on fond ensemble 3 parties en poids de litharge rouge et 1 partie de chlorure de plomb; on prépare ce dernier en évaporant des poids égaux de litharge et d'acide chlorhydrique à 1,16 de densité. On effectue la fusion dans un creuset de Hesse; après

refroidissement, on réduit la masse en poudre et on la passe sur un tamis de crin à mailles fines.

La quantité du plomb obtenu lors de la fusion est proportionnelle à la quantité d'oxygène qu'exige le combustible pour brûler; 1 partie de carbone pur réduit 34 parties de plomb. Si l'on désigne par *a* le poids du régule de plomb obtenu dans un essai, le quotient $\frac{a}{34}$ indique le rapport qui existe entre le combustible essayé et le carbone pur, rapport qui est toujours inférieur à 1,0, et, en le multipliant par 100, on l'exprime en nombres entiers.

Si dans un essai on a obtenu, par exemple, un régule de plomb de 30 grammes, $\frac{30}{34} = 0{,}882$ est l'effet calorifique absolu du combustible essayé, c'est-à-dire que, comparé à celui du carbone pur, il est égal à 88,2 pour 100, ou le combustible essayé contient 88,2 pour 100 de carbone.

Maintenant, pour calculer le nombre de *calories* (*unités de chaleur*) que dégage le combustible essayé lorsqu'on le brûle, on multiplie le nombre proportionnel $\frac{a}{34}$ par 8080 (le carbone dégage en se transformant par combustion en acide carbonique 8080 calories), ou comme 34 parties en poids de plomb réduit correspondent à 8080 calories, $\frac{8080}{34} = 237{,}6$ est le nombre de calories qui correspondent à une partie en poids de plomb réduit, et par suite le produit $a \times 237{,}6$ donne aussi le nombre des calories cherchées.

L'exactitude de l'essai du pouvoir calorifique spécifique d'après la méthode de *Berthier* est influencée par la teneur en eau des combustibles et la présence de sulfures métalliques. Les houilles brutes contiennent fréquemment de la pyrite de fer (FeS^2), et les cokes produits avec ces houilles renferment du monosulfure de fer (FeS). Une partie de pyrite de fer réduit 8,72 parties de plomb, et une partie de monosulfure de fer en réduit 7,18 parties. Si l'on veut effectuer cette correction, il faut déterminer la teneur en soufre par une analyse chimique et calculer la proprotion de FeS^2 ou de FeS.

Les *quantités de chaleur* ou les *chaleurs de combustion* que dégagent les différents combustibles en brûlant sont représentées par les chiffres suivants :

Bois séché à l'air, avec 20 p. 100 d'eau............	2800 calories.
Bois fortement torréfié............................	3600 »
Charbon de bois ordinaire avec 20 p. 100 d'eau....	6000 »
Charbon de bois sec............................	7050 »
Tourbe avec 20 p. 100 d'eau....................	3600 »
Tourbe fortement torréfiée......................	4800 »
Charbon de tourbe............................	5800 »
Houille moyenne..............................	7500 »
Coke pur....................................	7050 »
Coke avec 15 p. 100 de cendre...................	6000 »
Lignite séché à l'air...........................	4360 à 5410 calories.
Hydrogène (en se transformant en eau)...........	34462 calories.
Carbone (en se transformant en oxyde de carbone)...	2473 »
Carbone (en se transformant en acide carbonique)..	8080 »
Oxyde de carbone (en se transformant en acide carbonique)..................................	2403 »
Gaz des marais CH^2 (en se transformant en CO^2 et eau)......................................	13063 »
Gaz oléfiant CH^4 (en se transformant en CO^2 et eau).	11858 »

Le *carbone* dégage des quantités différentes de chaleur suivant la modification qui est soumise à la combustion :

Carbone du charbon de bois...........	8080 calories.
Charbon dense des cornues à gaz......	8047 »
Graphite naturel..................... ...	7797 »
Graphite de haut fourneau............	7770 »
Diamant.............................	7762 »

et, lorsque les combustibles sont brûlés complètement, il est mis en liberté par une partie en poids d'*oxygène :*

Lors de la combustion	de l'hydrogène..........	4308 calories.
»	»	du carbone.............	3030 »
»	»	de l'oxyde de carbone...	4205 »
»	»	du gaz des marais.......	3266 »
»	»	du gaz oléfiant..........	3458 »

Pour déterminer la teneur en carbone du *graphite*, on procède de la même manière que pour les combustibles. D'après *Gingtl*, on peut suivre pour cela le procédé suivant : Dans un tube de verre difficilement fusible terminé par une boule, on mélange bien à l'aide d'un fil de platine 50 centigrammes à 1 gramme du graphite réduit en poudre fine avec un poids à peu près vingt fois plus grand d'oxyde de plomb préalablement calciné, et l'on pèse le tout ; on place alors la boule dans la flamme du chalumeau ou d'une lampe à souffler le verre, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de bouillonnement et que tout soit fondu ; après quoi, on laisse refroidir et l'on pèse de nouveau. La perte de poids représente l'acide carboni-

que, avec lequel on calcule le carbone ; 100 parties en poids d'acide carbonique contiennent 27,27 de carbone.

On peut aussi déterminer le carbone de la façon suivante : on mélange le graphite avec un excès de salpêtre, et l'on projette le mélange par portions dans un creuset de porcelaine placé sur la lampe, on introduit ensuite la masse fondue dans un appareil à doser l'acide carbonique, et on expulse l'acide carbonique par décomposition avec de l'acide azotique, ou bien on dissout la masse dans l'eau, on filtre et l'on précipite l'acide carbonique au moyen d'une solution de chlorure de calcium, puis on le détermine par l'acidimétrie.

Détermination de l'effet calorifique absolu par l'analyse élémentaire. — Comme fréquemment le calcul de la chaleur de combustion doit être effectué d'après cette méthode, nous allons indiquer la marche à suivre pour l'analyse organique élémentaire. La teneur en cendre doit être déterminée par un essai spécial, et, comme les combustibles ne renferment que de petites quantités d'azote, on peut se dispenser de doser cet élément. La quantité de chaleur qui est absorbée par l'évaporation de l'eau présente doit être retranchée du nombre des calories résultant de la combustion du carbone et de l'hydrogène devenu libre, et on admet alors que l'eau à 100° a besoin de 587 calories (chaleur latente de la vapeur d'eau) pour être transformée en vapeur à 100°.

L'analyse est effectuée de la manière suivante (voy. p. 85, *Appareils pour l'analyse élémentaire*) : On place le tube à combustion dans le fourneau de *Liebig* (fig. 132), on y adapte le tube à chlorure de calcium (ce tube est ordinairement placé devant les deux autres tubes en U de l'appareil épurateur *b*, mais il ne communique pas avec ces derniers), et on le dessèche en l'entourant de charbons ardents et y faisant passer un courant d'air sec ; le tube à combustion est muni d'avance du rouleau de toile de cuivre oxydé (en *p*) et de l'oxyde de cuivre granulé (en *d*), ainsi que de la spirale de cuivre (en *g*) [1], et ainsi disposé on le laisse refroidir dans le courant d'air sec. On retire ensuite la spirale *g* et l'on pousse avec précaution en *r* la nacelle pesée contenant la substance à essayer, desséchée à 110° ; on remet en place la spirale et on unit la partie antérieure

[1] Cette spirale devant être introduite par l'extrémité *g*, celle-ci, au lieu d'être étirée en pointe, comme le montre la figure, doit être coupée perpendiculairement.

du tube avec les appareils à absorption pesés, qui sont le tube

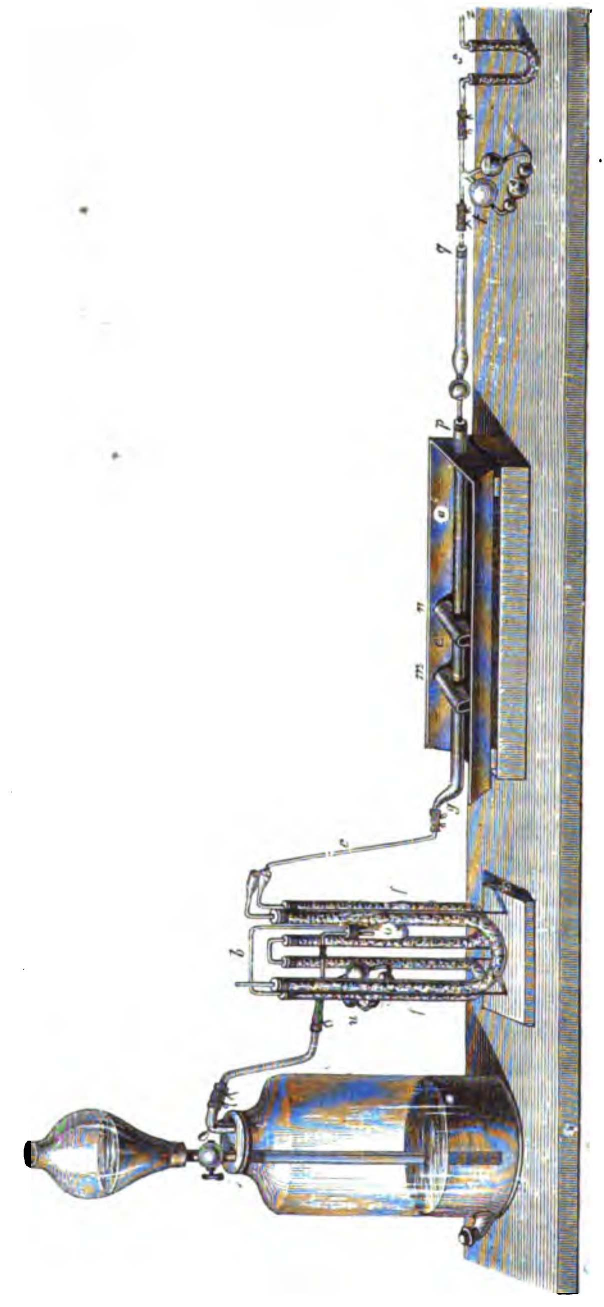


Fig. 132. — Appareil pour la détermination de l'effet calorifique absolu par l'analyse organique élémentaire.

à chlorure de calcium *q*, l'appareil à potasse de *Liebig t* [1], ainsi que le tube à potasse *s*; on met la partie postérieure en communication avec l'appareil épurateur *b*, non pesé, qui se compose des tubes à chlorure de calcium *f*, *f*, du petit tube *o* rempli d'acide sulfurique et de l'appareil à potasse *u*, et celui-ci communique avec le gazomètre contenant l'oxygène. Toutes ces pièces doivent être réunies avec beaucoup de soin, afin que l'appareil soit tout à fait imperméable à l'air et aux gaz ; dans ce but, on serre fortement avec un cordonnet de soie les deux extrémités des petits tubes de caoutchouc à l'aide desquels les différentes pièces sont réunies, et alors on essaie si l'appareil ainsi disposé est réellement imperméable aux gaz. On ouvre donc un peu le robinet du gazomètre, et l'on fait passer un peu d'oxygène à travers le tube à combustion refroidi, puis on referme subitement le robinet et l'on observe si le changement de niveau qui s'est produit dans la lessive de potasse de l'appareil à boules (*a*, *e*, *f*, fig. 107, p. 87) se maintient pendant longtemps, c'est-à-dire si le niveau primitif ne se rétablit pas. Si l'état d'équilibre reste le même pendant quelques minutes, l'appareil ferme bien.

Maintenant on place l'un des écrans (*m* et *n*) à environ 6 centimètres de l'extrémité antérieure *p* du fourneau, et l'on entoure peu à peu de charbons ardents la portion du tube à combustion ainsi limitée, et, lorsque cette portion est au rouge, on continue ainsi jusqu'à ce qu'on soit arrivé à l'extrémité postérieure du fourneau, en faisant en sorte que la portion de 3 à 4 centimètres du tube à combustion qui en avant fait saillie hors du fourneau ne puisse pas être tenue longtemps entre les doigts sans qu'on se brûle. En même temps qu'on chauffe le tube, on y fait passer un courant continu d'oxygène, de façon que toutes les secondes une ou deux bulles traversent la lessive de potasse, et, comme le dégagement gazeux devient plus intense lorsqu'on commence à chauffer la portion contenant la nacelle, il faut régler en conséquence le courant d'oxygène. Lors-

[1] Au lieu de l'appareil à potasse, on emploie aussi des tubes de verre recourbés en U, qui sont remplis avec de la chaux sodée, par-dessus laquelle on met en haut de chaque branche une couche épaisse de chlorure de calcium. La chaux sodée retient plus sûrement que la solution de soude l'acide carbonique, mélangé avec de l'oxygène. On mélange deux parties de chaux vive avec une partie d'hydrate de soude et d'eau, ou bien on introduit la chaux dans la lessive de soude préparée d'avance, on évapore dans une capsule de fer, on introduit le résidu dans un creuset de Hesse, on calcine doucement pendant quelque temps, on broie ensuite la masse dans un mortier, et à l'aide d'un tamis on sépare les grains de la poussière. Ce sont ces grains qui servent pour le remplissage des tubes en U.

qu'enfin tout le tube est chauffé et que le dégagement gazeux a cessé, on ranime d'abord les charbons avec un morceau de carton et l'on augmente un peu le courant d'oxygène, puis on enlève peu à peu les charbons et on laisse refroidir dans un courant de ce gaz.

Alors on pèse ensemble les appareils à potasse *t* et *s* et le tube à chlorure de calcium *p* seul, et l'augmentation de poids des premiers fait connaître l'acide carbonique qui s'est formé pendant la combustion ; de même, l'on connaît par l'augmentation de poids du tube *p* la quantité de l'eau produite ; *t* et *s* sont pesés ensemble avant et après l'expérience, parce que *s* sert simplement pour absorber l'humidité venant de l'appareil *t*. Avec les poids trouvés on calcule les proportions centésimales d'hydrogène et de carbone, dont on ajoute la somme à la teneur centésimale en cendre ; on retranche ensuite de 100 l'hydrogène, plus le carbone et la cendre, et l'on obtient comme différence la teneur en oxygène du combustible.

Si le combustible renferme du soufre, il faut placer, entre le tube à combustion et le tube à chlorure de calcium *p q*, un petit tube en U rempli de perles de verre humectées avec 2 centimètres cubes d'une solution saturée d'acide chromique, qui absorbe les produits de la combustion du soufre.

Cette analyse est ordinairement terminée en une heure.

Le calcul de l'effet calorifique absolu est effectué de la manière suivante. On a trouvé, par exemple, qu'un combustible se compose de :

Carbone	57,5	p. 100
Hydrogène	4,9	»
Oxygène	31,2	»
Cendre	6,4	»
Total	100,0	p. 100

Il faut d'abord déterminer combien il y a d'hydrogène libre ou disponible. D'après la proportion 16 : 2, 31,2 d'oxygène exigent 3,9 d'hydrogène pour former de l'eau ; il reste donc 4,9 — 3,9 = 1 d'hydrogène à l'état *libre*, qui lors de la combustion dégage de la chaleur.

57,5 de carbone dégagent...	8080 × 0,575 =	4646 calories
1,0 d'hydrogène dégage.....	34462 × 0,01 =	344 »
	Total.....	4802 calories

desquelles il faut retrancher celles nécessaires pour la vaporisation de l'eau :

$$31{,}2\ O + 3{,}9\ H = 35{,}1 \text{ d'eau} : 537 \times 0{,}351 = \underline{188 \text{ calories}}$$

Il reste donc.... 4990 calories

pour l'effet calorifique absolu du combustible essayé, sans qu'il soit tenu compte de la chaleur spécifique de la cendre, et, d'après l'équation :

$$8080 : 100 = 4802 : x,$$

cet effet calorifique peut aussi être représenté par $x = 59{,}4$ p. 100.

Si l'on veut déterminer l'effet calorifique du combustible séché à l'air, tel qu'il est le plus généralement employé, il faut doser l'eau hygroscopique par dessiccation, et le nombre des calories qu'elle représente doit également être porté en déduction dans le calcul.

L'effet calorifique absolu peut aussi être déterminé par les méthodes suivantes :

1° D'après les anciennes méthodes indiquées par *Lavoisier*, *Laplace* et d'autres, méthodes qui consistent à déterminer la quantité de glace qui est fondue par une partie en poids du combustible.

2° D'après *Rumford*, *Péclet*, *Despretz* et d'autres, qui déterminent combien de parties en poids d'eau peuvent être échauffées de 0 à 100° ou de 1° par une partie en poids de combustible brûlant complètement.

Nous ne citons ces deux méthodes que pour être complet ; elles ne sont pas du tout convenables pour le but que nous avons en vue.

3° D'après *Karmarsch*, on trouve l'effet calorifique réellement utilisable par des expériences directes en grand, en déterminant la *quantité d'eau qu'une partie en poids de combustible peut vaporiser*. D'après les recherches de *Regnault*, une partie en poids d'eau à 0° exige 652 calories pour être transformée en vapeur à 150° ; on divise donc par 652 le nombre des calories trouvées par l'une ou l'autre méthode, et l'on obtient comme quotient le *pouvoir de vaporisation*, c'est-à-dire la quantité en poids d'eau à 0° qu'une partie en poids du combustible essayé peut transformer en vapeur à 150°.

Les résultats que l'on obtient de cette manière sont fréquemment les plus utiles.

La notion de la quantité d'oxygène qui est nécessaire pour brûler complètement un combustible peut aussi servir pour la détermination de l'effet calorifique absolu ; on procède alors de la manière suivante :

4° Se basant sur une analyse élémentaire, *on calcule la quantité d'oxygène qui a été nécessaire pour la combustion du carbone et de l'hydrogène trouvés* et on multiplie le chiffre par 3030, qui correspond au nombre de calories mises en liberté lors de la combustion par une partie en poids d'oxygène, en ayant soin de porter en déduction l'oxygène préexistant dans le combustible.

5° Suivant *Stromeyer*, on calcine le combustible à essayer avec du bioxyde de cuivre, on fait ensuite digérer le résidu avec de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de fer, qui est réduit en protochlorure par le cuivre métallique, et l'on détermine la quantité du protoxyde de fer par voie volumétrique. Une partie en poids de protochlorure de fer correspond à 190,8 calories.

Ces deux dernières méthodes sont également basées sur la loi de *Welter*, et elles donnent des résultats tout à fait satisfaisants pour la pratique.

L'effet calorifique absolu réel (la puissance calorifique), que l'on trouve par des expériences en grand, reste toujours beaucoup au-dessous de l'effet calorifique absolu calculé, parce que dans le chauffage il se produit toujours des pertes.

Effet calorifique spécifique. — Il est égal au produit de l'effet calorifique absolu par le poids spécifique du combustible essayé.

Essai spécial des houilles.

Détermination des éléments volatils des houilles. — D'après *Tunner* [1], on détermine de la manière suivante la quantité des gaz qui se dégagent pendant la transformation de la houille en coke : On chauffe complètement au rouge quelques instants avant de s'en servir un creuset en terre, dont le couvercle ferme bien et est percé en son milieu, puis on le laisse refroidir et on le tare ; on le rem-

[1] *Stabeisen-und Stahlbereitung.* Freiberg, 1858, t. I, p. 38.

plit avec le combustible à essayer, on le pèse de nouveau pour connaître le poids du combustible pris pour l'expérience, et maintenant on chauffe lentement auprès d'un feu de charbons ardents, afin d'expulser toute l'humidité, qui lorsqu'on ouvre le *creuset* se dégage sous forme de vapeur. Vers la fin de l'opération, la température doit être élevée au-dessus du point d'ébullition de l'eau, et on essaie de temps en temps si les vapeurs qui se dégagent sont inflammables. Aussitôt que les vapeurs commencent à s'enflammer, on retire le creuset et on le pèse aussi rapidement que possible. La perte de poids fait connaître la quantité des gaz non combustibles, qui consistent surtout en vapeur d'eau. On place ensuite le creuset dans le feu, on le chauffe jusqu'au rouge et on l'y maintient tant qu'il se dégage des gaz combustibles; lorsque ce dégagement a cessé, on laisse refroidir le creuset, on le pèse de nouveau, et la nouvelle perte de poids représente les gaz combustibles.

Pour déterminer les éléments volatils d'un charbon, *Hinrichs*



Fig. 133. — Appareil pour la détermination du rendement en gaz des houilles.

prend 2 ou 3 grammes de charbon pulvérisé, mais non desséché, et il les chauffe au rouge dans un creuset couvert d'abord sur la lampe pendant trois minutes ou trois minutes et demie, et immédiatement après, sans laisser refroidir, et pendant le même temps, sur la flamme d'un chalumeau, et il pèse.

Détermination du rendement en gaz des houilles. — On introduit 5 grammes de houille dans une cornue (fig. 133) et l'on met celle-ci en communication avec deux flacons laveurs; dans l'un se trouve

de l'eau de chaux ou de baryte, dans l'autre une solution d'acétate de plomb. Du second flacon le gaz épuré est conduit sous du mercure dans une éprouvette graduée, et on lit le volume du gaz sur la graduation. On chauffe aussi rapidement que possible à l'aide d'une flamme de gaz ou d'alcool.

Dosage du soufre dans les houilles. — Dans un creuset de platine on fond 1 gramme de houille en poudre fine avec 16 grammes de sel marin, 8 grammes de salpêtre et 4 grammes de carbonate de potassium; on dissout la masse fondue dans l'eau et l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de baryum, et du poids du sulfate de baryum séparé par le filtre, desséché et calciné on déduit par le calcul la teneur en soufre.

On peut aussi faire digérer le charbon finement pulvérisé dans l'eau régale étendue, filtrer et précipiter par le chlorure de baryum, ou l'on procède ensuite comme il est indiqué plus haut. 100 parties en poids de sulfate de baryum contiennent 13,72 p. 100 de soufre.

F. Crace-Calvert [1] détermine de la manière suivante la teneur en soufre des houilles : Il fait d'abord digérer une quantité pesée de houille en poudre fine à 100° pendant vingt-quatre heures dans de l'eau contenant un poids de carbonate de sodium égal à la quantité de houille prise par l'essai; le sulfate de calcium qui peut se trouver dans le charbon est ainsi décomposé ; on filtre rapidement, on lave à l'eau bouillante, et dans le liquide filtré on dose l'acide sulfurique, qui se trouvait tel quel dans la houille. On fait ensuite digérer le résidu avec de l'eau régale, on évapore un peu, on étend et on filtre, puis dans le liquide filtré on détermine la teneur en soufre de la houille.

Eschka [2] a imaginé pour le dosage du soufre un procédé qui repose sur l'action oxydante de l'air atmosphérique en présence de magnésie et de carbonate de sodium déshydraté, qui doivent tous les deux être exempts d'acide sulfurique. Dans un creuset de platine on mélange, à l'aide d'une baguette de verre, 1 gramme de la houille réduite en poudre extrêmement fine avec 1 gramme de magnésie calcinée et 0 gr. 5 de carbonate de sodium, et l'on chauffe sur une lampe, de façon à ne porter au rouge que la partie inférieure du creuset; on agite fréquemment avec un fil de platine, jusqu'à

[1] *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XII, p. 331.
[2] *Œsterreich. Zeitschr. für Berg-und Hüttenwesen*, 1874, p. 111.

ce qu'au bout d'une heure tout soit incinéré; on laisse refroidir, on ajoute 0 gr. 5 à 1 gramme d'azotate d'ammonium, on mélange bien avec une baguette de verre, et maintenant on chauffe dans le creuset couvert pendant cinq à dix minutes. Après la calcination, le mélange doit avoir conservé sa forme pulvérulente ; on le verse dans un gobelet de verre, avec de l'eau; on dissout en chauffant les particules restées adhérentes au creuset, on étend le tout avec de l'eau, on filtre, on acidifie faiblement avec de l'acide chlorhydrique, et dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

H. Reinsch [1] a le premier attiré l'attention sur la *teneur des houilles en acide phosphorique ;* il a trouvé dans une houille 1,16 p. 100 de cet acide, et il pense que la teneur moyenne de ces combustibles en acide phosphorique peut être regardée comme égale à 1 pour 100.

Mes recherches sur ce sujet avec les houilles de Bohème et de Moravie [2] m'ont généralement donné des résultats beaucoup plus faibles, d'où il suit que la teneur en phosphore des charbons fossiles est sans influence sur les produits du traitement des minerais dans les hauts fourneaux. Cependant, dans ces derniers temps, on a trouvé des quantités plus grandes de phosphore dans certaines sortes de charbons.

Détermination de l'équivalent des combustibles fossiles par rapport au bois. — Il est toujours convenable de connaître aussi la relation qui existe entre l'effet calorifique absolu (la puissance calorifique) des combustibles fossiles et celui de l'unité de volume du bois.

D'après des expériences effectuées dans le laboratoire de l'Institut géologique de Vienne, on a calculé que l'effet calorifique absolu d'une corde viennoise de bois mou débité en bûches = 2 mètres cubes 840 = 18 centners 33 de Vienne ou 1026 kilogr. 600 était représenté par 52 497 calories ; il n'a pas été tenu compte de la teneur en eau du bois, mais on a fait le calcul en se basant sur les anciennes indications de *Despretz* (1 partie en poids de carbone dégage en brûlant 7800 calories). Maintenant, on trouve l'équivalent des combustibles fossiles pour une corde de bois en divisant le nombre 52 497 par le nombre de calories que l'on a trouvé pour le combustible soumis à l'essai.

[1] *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, 1869, p. 317.
[2] *Œsterreich. Zeitschr. f. Berg-und Hüttenwesen*, 1866, n° 31.

En prenant le nombre 8080, indiqué plus récemment par ***Fabre*** et ***Silbermann*** pour les calories que dégage une partie de carbone en brûlant, le nombre précédent peut être calculé plus exactement de la manière suivante : une corde de bois = 2 mètres cubes 84 = 18 centners 33 de Vienne ou 1026 kilogr. 600 développe 52 497 unités de chaleur ; par conséquent, un centner de bois dégage $\frac{52\,497}{18,33}$ = 2864 calories ; pour le nombre 7800, 229,4 est le nombre de calories qui correspond à une partie en poids de plomb réduit, et par suite une partie en poids (un centner) de bois a réduit $\frac{2864}{229,4}$ = 12,5 parties en poids de plomb, ce qui correspond à un effet calorifique absolu (à une teneur en carbone) de 0,37 0/0. Par conséquent, une corde de bois = 18 centners 33 contenait 13,33 × 0,37 = 6 centners 782 de carbone, qui, d'après les nouvelles recherches, dégagent 8080 × 6,782 = 54 798 calories.

Mais, comme on doit maintenant calculer en mètres cubes, il faut ramener ces chiffres à cette unité. Une corde de bois de Vienne correspond à 2 mètres cubes 840 ou 1 mètre cube à 31 pieds cubes 66 = 0,351 corde. Un mètre cube développe donc 54 798 × 0,351 = 19 234 unités de chaleur, et un charbon dont l'effet calorifique absolu est par exemple égal à 88,2 pour 100, qui réduit par suite 30 parties en poids de plomb, développe en brûlant 237,6 × 30 = 7128 calories, et $\frac{19234}{7128}$ = 2,69 centners de Vienne = 150 kilogr. 600 de ce charbon sont équivalents au point de vue de leur effet calorifique absolu à 1 mètre cube de bois mou.

Au moyen des tables suivantes, on peut avec le poids du régule de plomb effectuer simplement les calculs ; il suffit d'ajouter les nombres qui dans les tables I et II correspondent au poids du plomb, la table II contenant les grammes et la table I les décigrammes de plomb. La table III renferme les chiffres qui, dans le calcul de l'équivalent du combustible, doivent être retranchés par chaque décigramme de plomb des valeurs indiquées dans la troisième colonne de la table I.

Les régules de plomb obtenus dans deux expériences pèsent, par exemple, 29 gr. 8 et 29 gr. 7, ce qui représente un poids moyen de $\frac{29,8 + 29,7}{2}$ = 29 gr. 75 ; on trouve :

Dans la table II, pour 29 grammes, l'effet calorifique absolu		85,29	
» I, » 7 décigrammes,	»	2,05	
» I, » 5 centigrammes,	»	0,14	(1,47)
	Total...	87,48 p. 100.	

En outre, pour le nombre des calories développées, on trouve :

Dans la table II	6890
Dans la table I	166
Dans la table I	11
	7067 calories.

Enfin l'équivalent pour 1 mètre cube de bois est	156,4 kilogr.
Dont il faut retrancher 0,54 × 7,5 (table III)	4,0 »
De sorte que l'équivalent rectifié est	152,4 kilogr.

TABLE I.

POIDS DU RÉGULE DE PLOMB EN GRAMMES	EFFET CALORIFIQUE ABSOLU CENTÉSIMAL	CALORIES DÉVELOPPÉES	POUVOIR DE VAPORISATION
0,1	0,29	23,76	Insignifiant.
0,2	0,58	47,52	
0,3	0,88	71,28	
0,4	1,17	95,04	
0,5	1,47	118,80	
0,6	1,76	142,56	
0,7	2,05	166,32	
0,8	2,35	190,08	
0,9	2,64	213,84	

Table II.

POIDS DU RÉGULE DE PLOMB EN GRAMMES	EFFET CALORIFIQUE ABSOLU CENTÉSIMAL	CALORIES DÉVELOPPÉES	POUVOIR DE VAPORISATION	SONT ÉQUIVALENTS A 1 M. CUBE DE BOIS MOU DÉBITÉ EN BUCHES
				kilogr.
14	41,18	3326	5,1	324,1
15	44,11	3564	5,3	302,4
16	47,06	3801	5,8	283,6
17	50,00	4039	6,2	266,9
18	52,94	4276	6,5	252,0
19	55,88	4514	6,9	238,8
20	58,82	4752	7,4	225,9
21	61,67	4979	7,6	216,4
22	64,70	5227	8,0	206,2
23	67,64	5464	8,3	197,2
24	70,58	5702	8,7	190,0
25	73,53	5940	9,1	181,4
26	76,47	6177	9,4	174,4
27	79,41	6415	9,8	168,0
28	82,35	6652	10,2	161,8
29	85,29	6890	10,5	156,4
30	88,23	7128	10,9	150,6
31	91,17	7365	11,2	146,3
32	94,11	7603	11,6	141,1
33	97,05	7840	12,0	136,6
34	100,00	8080	12,3	133,3

Table III.

POIDS DU RÉGULE DE PLOMB EN GRAMMES	RETRANCHER DE L'ÉQUIVALENT PAR CHAQUE DÉCIGRAMME DE PLOMB	POIDS DU RÉGULE DE PLOMB EN GRAMMES	RETRANCHER DE L'ÉQUIVALENT PAR CHAQUE DÉCIGRAMME DE PLOMB
	kilogr.		kilogr.
14	2,31	25	0,72
15	2,01	26	0,67
16	1,77	27	0,62
17	1,56	28	0,57
18	1,40	29	0,54
19	1,25	30	0,50
20	1,12	31	0,47
21	1,03	32	0,44
22	0,93	33	0,41
23	0,85	34	0,39
24	0,79		

Dans le laboratoire d'essais établi près la Direction des mines de Pribram pour la détermination de la puissance calorifique des différents combustibles, on effectue les essais indiqués dans les colonnes du tableau suivant :

RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE

	POUR 100	Eau hygroscopique à 100°.	TENEUR EN HUMIDITÉ
		Eau chimiquement combinée de 100 à 250°.	
		TENEUR EN CENDRE.	
		Carbone.	COMPOSITION ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE
		Hydrogène.	
		Oxygène.	
		Azote.	
		HYDROGÈNE DISPONIBLE.	
		Quantité totale.	TENEUR EN SOUFRE
		Dans la cendre.	
		Soufre nuisible.	
		TENEUR EN PHOSPHORE.	
		QUANTITÉ DE COKE.	
	Pouvoir agglutinant exprimé par la quantité en poids de sable qui doit être ajoutée à 1 partie en poids de houille pour donner un coke d'une résistance déterminée.		
	Poids spécifique volumétrique.		
	Effet calorifique absolu, d'après la méthode de Berthier.		
	Effet calorifique théorique déduit de la composition organique élémentaire et calculé en calories.		
	Quantité d'eau à 0° en kilogrammes qu'un kilogramme de combustible peut transformer en vapeur à 100°.		
	Effet calorifique pratique, 2/3 de l'effet théorique, exprimé en kilogrammes d'eau.		

Analyse des gaz de combustion.

La détermination des éléments des gaz de combustion est une opération qui maintenant doit être effectuée très fréquemment par le métallurgiste. Dans ces derniers temps, *Cl. Winkler* s'est beaucoup occupé de ce sujet, qu'il a traité d'une manière complète dans son *Guide pour l'analyse des gaz industriels*[1].

Ordinairement, on ne s'occupe dans l'analyse d'un gaz de combustion que de la détermination des éléments qui exercent une grande influence sur la combustibilité de ce gaz ou qui ont une action nuisible sur le fer des grilles et des chaudières; ou bien enfin l'essai des gaz a pour but de se rendre compte des réactions chimiques qui dans une opération métallurgique se passent à l'intérieur du fourneau. C'est pourquoi nous nous bornerons à la détermination des gaz qui se rencontrent le plus fréquemment et qui sont : l'*acide carbonique*, l'*oxyde de carbone*, l'*oxygène libre*, l'*azote* et l'*acide sulfureux*.

Manière de recueillir les gaz. — Pour extraire et recueillir les gaz des fourneaux en activité, on peut se servir de tubes en fer ou en porcelaine ; lorsque c'est nécessaire, on met plusieurs de ces tubes bout à bout en les introduisant l'un dans l'autre ou en les vissant l'un sur l'autre, et au moyen d'autres tubes adaptés sur l'extrémité libre on conduit les gaz dans le lieu où se trouvent les vases destinés à les recevoir avant qu'on les soumette à l'essai ; pour extraire les gaz des hauts fourneaux, le mieux est de se servir de conduites à gaz, que l'on visse les unes aux autres à mesure qu'on les descend dans la cuve, et, lorsqu'elles ont atteint la profondeur désirée, on y adapte un coude, et l'on met celui-ci en communication avec le tube abducteur des gaz.

Lorsque les gaz doivent être pris dans les parties inférieures du haut fourneau, on fait passer les tubes à travers la maçonnerie. Ordinairement, on recueille les gaz dans l'état où ils se trouvent dans le haut fourneau ; mais dans quelques cas on les dessèche d'abord en les faisant passer à travers un tube à chlorure de calcium, et alors les gaz ne doivent pas être refroidis au-dessous de 100°, parce qu'autrement l'augmentation de poids du tube à chlo-

[1] *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase.* Freiberg. 1876-1878.

rure de calcium ne ferait pas connaître la teneur totale en eau. Sur le tube adducteur du gaz on adapte, en un point qui n'est pas trop chaud, un tube en plomb, et l'on met ce dernier en communication avec l'appareil destiné à recevoir le gaz ; cet appareil consiste en un tube de verre de 18 à 24 millimètres de diamètre, qui est étiré en pointe fine à ses deux extrémités ou que l'on a divisé en plusieurs compartiments en l'étranglant en différents points distants de 15 centimètres environ, afin de pouvoir recueillir de cette façon plusieurs portions du même gaz.

Après avoir fait passer le gaz pendant longtemps à travers la conduite et l'appareil collecteur, on ferme le robinet qui se trouve sur la conduite (c'est un robinet à pince lorsque celle-ci est un tuyau en caoutchouc, qui cependant ne peut être employéque pour des gaz ayant une basse température), et à l'aide d'un chalumeau on ferme les pointes du tube de verre ou les parties étranglées, s'il s'agit d'un tube divisé en plusieurs compartiments.

Si les gaz n'ont pas une température élevée, on peut aussi se servir pour les extraire de tubes en verre ; on doit alors choisir des tubes en verre de potasse difficilement fusible, et alors la température ne doit pas dépasser le rouge sombre. Si c'est possible, ces tubes sont adaptés dans un bouchon, et celui-ci est fixé dans le tube qui conduit le gaz vers l'appareil collecteur; mais, lorsque cela n'est pas possible, on introduit le tube de verre avec le bouchon dans un tube en porcelaine, on lute avec de l'argile et l'on fixe ce dernier dans la conduite.

Les gaz qui sont chargés de fumée ou de poussière doivent être filtrés ; à cet effet, on place dans le tube de porcelaine un tampon d'amiante, puis par derrière un rouleau de toile métallique, et l'on adapte ensuite le tube de verre.

Comme les gaz de générateurs sont chargés de substances goudronneuses, on les fait passer à travers plusieurs récipients vides, et ensuite à travers un tube de verre imparfaitement bouché avec de l'amiante.

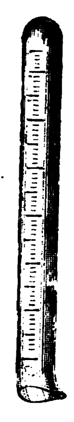
Lorsque cela se peut, on emploie pour aspirer les gaz des aspirateurs en tôle, et pour les conserver on peut se servir d'un gazomètre dans la plupart des cas.

Analyse des gaz de haut fourneau d'après la méthode de Bunsen [1].

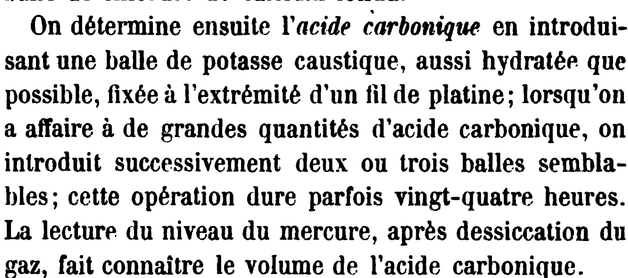
[1] *Méthodes gazométriques*. Paris, 1858.

— La *teneur en eau* des gaz a déjà été déterminée au moment où l'on a recueilli les gaz, ou bien on la détermine ultérieurement de la même manière. La première méthode doit être recommandée pour tous les gaz qui renferment beaucoup d'eau ; on a besoin pour cela d'un gazomètre d'une capacité déterminée et d'un tube à chlorure de calcium pesé, dont l'augmentation de poids, après le passage d'un volume mesuré du gaz, fait connaître la teneur en eau.

Pour la détermination des autres éléments, on remplit sur le mercure avec le gaz à essayer un tube gradué exactement calibré (un *eudiomètre*, fig. 134), en le faisant arriver du gazomètre dans le tube ou en brisant sous l'eudiomètre la pointe du tube contenant le gaz. On lit ensuite le niveau du mercure dans l'eudiomètre, puis on note la hauteur barométrique et la température, et, cela fait, on commence l'analyse.


Fig. 134. Eudiomètre.

Si le gaz n'a pas été préalablement desséché, on le dessèche en introduisant dans l'eudiomètre une petite balle de chlorure de calcium fondu.


On détermine ensuite l'*acide carbonique* en introduisant une balle de potasse caustique, aussi hydratée que possible, fixée à l'extrémité d'un fil de platine; lorsqu'on a affaire à de grandes quantités d'acide carbonique, on introduit successivement deux ou trois balles semblables; cette opération dure parfois vingt-quatre heures. La lecture du niveau du mercure, après dessiccation du gaz, fait connaître le volume de l'acide carbonique.

Pour déterminer le *gaz oléfiant* (*élaïle*, *hydrogène bicarboné*), on l'absorbe à l'aide d'une balle de coke imprégnée d'une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide sulfurique hydraté concentré, et avec une balle de potasse on élimine les vapeurs d'acide sulfurique.

Le gaz, ainsi dépouillé de vapeur d'eau, d'acide carbonique et d'élaïle, est transvasé sur le mercure dans un eudiomètre à combustion (fig. 135), dans lequel on fait ensuite arriver de l'air et de l'oxygène en quantité suffisante et mesurée (lorsque la quantité de l'hydrogène est suffisante, on introduit aussi du gaz détonant, — gaz oxy-hydrogène, — afin de saturer de vapeur d'eau le produit de la combustion), et alors on produit la détonation à l'aide de l'étincelle électrique. Pour apprécier la quantité d'oxygène à ajouter, on se base sur ce fait que le volume du gaz non détonant doit être à peu

près double de celui du gaz détonant (d'après *Bunsen*, il faut employer pour 100 volumes de gaz incombustible 20 à 64 volumes de gaz combustible).

L'*eau* formée par la combustion est déterminée par vaporisation dans un appareil particulier imaginé par *Bunsen*, et l'acide carbonique résultant de la combustion de l'*oxyde de carbone* est absorbé par une balle de potasse. La quantité de la vapeur d'eau produite dans l'appareil de *Bunsen* correspond à la quantité de l'hydrogène qui se trouvait contenu dans le gaz analysé et à l'hydrogène ajouté avec le gaz détonant.

Le mélange gazeux ne consiste plus maintenant qu'en *oxygène* et *azote*; après introduction d'un volume d'hydrogène mesuré à peu près égal à celui du gaz contenu dans l'eudiomètre, on brûle l'hydrogène, et comme précédemment on transforme l'eau produite en vapeur; ce qui reste de gaz n'est plus formé que d'azote et de l'hydrogène ajouté en excès et qui n'a pas été brûlé, mais dont la quantité est connue, de sorte que la différence représente la quantité de l'azote.

Fig. 135. Eudiomètre à combustion.

Méthodes nouvelles. — Lorsqu'il ne s'agit pas de déterminer tous les gaz, mais seulement les éléments principaux du mélange, ce qui en général est suffisant, on peut se servir de l'une des nouvelles méthodes volumétriques, qui reposent sur l'emploi des appareils de *Winkler*, d'*Orsat* ou de *Salleron*; mais les résultats qu'elles fournissent ne sont suffisamment exacts que pour la pratique.

Dans ces appareils, un volume mesuré du gaz à essayer est mis successivement en contact avec des liquides répartis sur de grandes surfaces et qui absorbent dans un certain ordre les différents éléments du gaz, l'azote excepté, qui est également représenté par le volume restant après l'absorption de tous les autres gaz.

On a besoin, comme réactifs, des substances suivantes :

1° D'une *lessive de potasse*, pour absorber l'acide carbonique; une partie d'hydrate de potasse est dissoute dans trois parties d'eau.

2° De *pyrogallate de potasse* pour absorber l'oxygène ; on dissout 25 grammes d'acide pyrogallique dans une quantité d'eau bouil-

lante aussi petite que possible, et l'on ajoute 150 centimètres cubes d'une lessive de potasse.

3° D'une *solution de cuivre ammoniacale* pour absorber l'oxyde de carbone. On agite des parties égales d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium avec des copeaux de cuivre chauffés au rouge, jusqu'à ce que le liquide ait pris une couleur bleu intense.

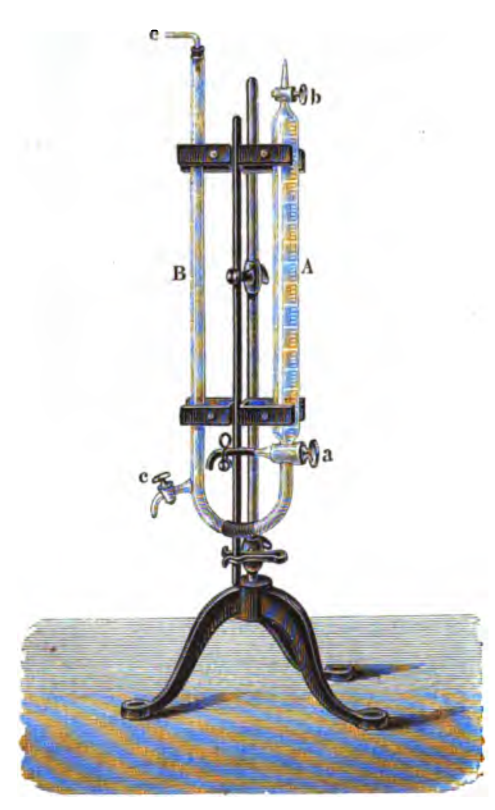


Fig. 136. — Appareil de Winkler pour l'analyse des gaz.

Sur les solutions contenues dans les flacons où elles sont conservées on verse un peu d'huile solaire, afin de les préserver du contact de l'air, parce que, sans cette précaution, le pyrogallate de potasse et la solution de cuivre deviennent promptement inactifs.

Appareil de Winkler[1]. — L'appareil de *Winkler* (fig. 136) se compose de deux tubes réunis par un tuyau en caoutchouc de façon à former un tube en U dont la branche A (la *burette à gaz*) peut être hermétiquement fermée au moyen de deux robinets *a* et *b* légèrement graissés ; la capacité de cette branche est d'environ 100 entimètres cubes ; le tube est exactement calibré, et il sert de mesureur. Il est par suite destiné à recevoir le gaz à essayer, qu'à l'aide d'un aspirateur on y fait passer jusqu'à ce que l'on soit certain d'avoir expulsé tout l'air du tube ; après quoi on ferme les

[1] *Journal für Prackt. Chemie*, nouvelle série, t. VI, p. 203 ; *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XII, p. 74 et 191 ; C. Winkler, *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegaze*, 2° partie, p. 132.

deux robinets. Avant son introduction dans le tube, le gaz doit être saturé de vapeur d'eau; c'est pourquoi on le fait d'abord passer à travers un tube de verre rempli de coton humide, qui retient en même temps les poussières. Le remplissage du tube mesureur une fois effectué, on ferme d'*abord* le robinet *b*, puis le robinet *a*, et, s'il y a dans le tube un excès de pression, on le fait disparaître en ouvrant momentanément le robinet *a*.

Le liquide absorbant est introduit dans le tube B, qui est muni du robinet *c;* lorsqu'on verse la dissolution, il se forme au-dessous du robinet *a* une bulle d'air qu'il faut faire disparaître. Dans ce but, le robinet *a* est percé de deux canaux, dont l'un est transversal et permet la communication entre les deux branches du tube (fig. 137), tandis que l'autre traverse suivant sa longueur la clef du robinet (fig. 138), qui se termine par une pointe effilée que l'on peut fermer au moyen d'un tube en caoutchouc et d'une pince; en ouvrant avec précaution le robinet de façon à lui donner la position indiquée dans la figure 138 et le refermant rapidement, on peut faire disparaître la bulle d'air et empêcher le refoulement du liquide.



Fig. 137. — Robinet *a* de l'appareil de Winkler ; première position.



Fig. 138. — Robinet *a* de l'appareil de Winkler; deuxième position.

Si maintenant on tourne le robinet de façon que le canal transversal soit vertical (fig. 137) et à établir par suite la communication entre les deux tubes, l'absorption commence sous la pression de la colonne liquide contenue dans B; pour hâter cette absorption, le support de l'appareil est disposé de façon que l'on puisse mettre le tube en U alternativement en position horizontale et en position verticale, et, afin d'empêcher l'écoulement du liquide de B, on ferme celui-ci avec un bouchon traversé par un tube de verre *e* recourbé à angle droit. Lorsqu'on incline le tube à branches et qu'on le met en position horizontale, il faut toujours régler le robinet *a* de façon à interrompre la communication entre les deux branches; pour rendre

la manœuvre de l'appareil plus facile, il est muni d'une tige métallique à l'aide de laquelle on le fait tourner autour de l'axe *g*, qui est fixé sur une douille mobile sur le support.

Dans la position horizontale, l'absorption est très vive, ce dont on se rend très bien compte en ramenant l'appareil en position verticale et établissant la communication entre les deux tubes, on voit alors une nouvelle quantité de liquide se précipiter en A. L'absorption terminée, il faut ramener le liquide au même niveau dans les tubes communiquants, et c'est à quoi l'on arrive en faisant écouler par *c* le liquide absorbant en excès qui se trouve en B. Afin de ne pas salir la table pendant l'expérience, on place l'appareil dans une grande assiette ou sur une planche.

Le volume du liquide qui a pénétré en A correspond en centimètres cubes à celui du gaz absorbé, et, si l'on multiplie ce volume par 100 et si l'on divise par la capacité du tube mesureur, on obtient la proportion centésimale du gaz dosé dans le mélange. Si par exemple le tube mesureur a une capacité de 92 centimètres cubes et si le liquide après absorption s'y est élevé jusqu'à 15,6 centimètres cubes, la proportion centésimale du gaz absorbé est :

$$92 : 15{,}6 = 100 : V,$$

d'où

$$V = \frac{15{,}6 \times 100}{92} = 16{,}95 \text{ p. } 100.$$

Lorsqu'il s'agit de déterminer plusieurs des éléments contenus dans un gaz, on emploie autant d'appareils qu'il y a de détermination à faire ; à l'aide de tubes en caoutchouc, on réunit les uns aux autres les tubes mesureurs des appareils et on les remplit tous ensemble avec le gaz à essayer ; on obtient ainsi dans des espaces hermétiquement clos un nombre de volumes du gaz exactement déterminés et correspondant au nombre des appareils, et, comme ils se trouvent tous dans les mêmes conditions de pression et de température, on n'a pas besoin de faire de corrections. Il faut seulement prendre soin que le gaz et les différents liquides absorbants offrent la même température, ce à quoi l'on arrive en faisant passer le gaz, avant sa pénétration dans les tubes mesureurs, à travers un vase rempli de mercure, qui, par suite de sa grande conductibilité pour la chaleur, fait disparaître facilement les différences de température.

Comme liquide absorbant pour la vapeur d'eau, on se sert d'acide sulfurique concentré ; mais, si un gaz contient primitivement une certaine quantité d'eau, deux déterminations sont nécessaires : l'une est effectuée directement avec le gaz à essayer et l'autre avec le gaz qui a traversé le coton humide. La différence entre les deux résultats obtenus fait connaître la teneur du gaz en *vapeur d'eau*.

L'*acide carbonique* est déterminé par absorption au moyen d'une solution de potasse caustique ; mais, si le gaz contient aussi de l'*acide sulfureux*, celui-ci est absorbé avec l'acide carbonique, et l'on doit alors employer comme liquide absorbant une solution d'*iode dans l'iodure de potassium* ayant à peu près la concentration d'une liqueur normale décime, et à travers laquelle on a fait passer pendant quelques heures un courant d'acide carbonique, de façon que la solution d'iode puisse être considérée comme saturée de ce gaz. Lorsque la solution d'iode pénètre dans le tube mesureur contenant l'acide sulfureux, elle est immédiatement décolorée, et ce n'est qu'après avoir fait exécuter au tube plusieurs mouvements qu'on remarque un excès d'iode, ce qui doit toujours avoir lieu pour que la détermination soit exacte ; si la solution d'iode demeure incolore, elle n'est pas suffisamment concentrée, et une partie de l'acide sulfureux n'a pas été oxydée, mais seulement dissoute. La différence des deux volumes mesurés par la potasse caustique et la solution d'iode fait connaître l'*acide carbonique*.

L'*oxygène* contenu dans le gaz est déterminé par absorption avec une solution de pyrogallate de potasse, que l'on prépare au moment de s'en servir, en dissolvant dans un peu d'eau 2 grammes d'acide pyrogallique et ajoutant ensuite à peu près 100 centimètres cubes d'une solution de potasse caustique assez concentrée ; au commencement, l'absorption a lieu rapidement, mais plus tard elle se ralentit ; aussi faut-il attendre quelques minutes et changer fréquemment la position de l'appareil.

Pour absorber l'*oxyde de carbone*, *Winkler* se sert d'une solution de *protochlorure de cuivre* dans l'acide chlorhydrique ; l'*azote* est déterminé par différence.

Bunte [1] a imaginé pour mesurer les gaz une burette analogue à celle de *Winkler*.

[1] *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 1877, p. 447 ; *Dingler's Journal*, t. CCXXVII, p. 167.

Appareil d'Orsat-Salleron. — La figure 139 représente l'appareil d'*Orsat* avec les modifications que lui a fait subir *J. Salleron.*

G est un flacon contenant de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, pour lui enlever la propriété de dissoudre l'acide carbonique. Ce flacon communique, au moyen du tube en caoutchouc L, avec la partie inférieure du tube mesureur M, qui est lui-même enfermé dans un manchon H, rempli d'eau, afin que les mensurations soient toujours faites à la même température. L'extrémité supérieure du mesureur est reliée par l'intermédiaire de l'armature *n* à un tube horizontal en étain TT, portant un robinet à trois voies R, ainsi

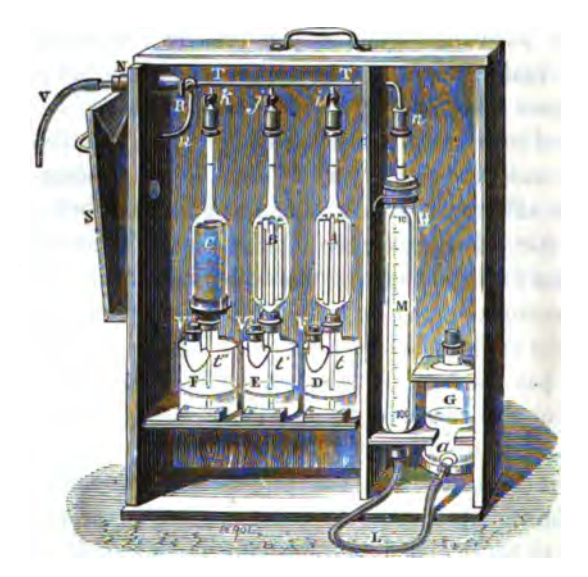


Fig. 139. — Appareil d'Orsat-Salleron pour l'analyse des gaz.

que trois tubulures verticales munies des robinets *i, j, k.* Ces tubulures sont terminées par des raccords qui reçoivent les extrémités supérieures des pièces de verre A, B et C, nommées laboratoires, tandis que leurs prolongements inférieurs plongent dans les flacons D, E et F; tous les points des diverses parties de l'appareil sont rendus hermétiques au moyen de raccords ou *stuffing box,* et les flacons sont fermés par des bouchons en caoutchouc.

Le flacon D renferme une solution caustique de soude à 36°, E une solution de pyrogallate de potasse et F une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal ; ces liquides absorbants sont introduits dans

les flacons par les tubulures V, V′ et V″, que l'on ferme au moyen de bouchons en caoutchouc. Dans les laboratoires A et B se trouvent plusieurs tubes de verre qui sont mouillés avec les dissolutions contenues dans les flacons correspondants, afin de multiplier les surfaces de contact des réactifs et des gaz et de hâter autant que possible l'absorption de ces derniers ; enfin, le laboratoire C contient un rouleau de toile de cuivre rouge, qui sert à produire et à régénérer le protochlorure de cuivre ammoniacal.

L'appareil est mis en communication avec le vase contenant le gaz à analyser par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc V, qui se fixe en N à l'extrémité du tube TT ; un soufflet S, disposé sur la paroi de la boîte et communiquant avec le tube TT par la tubulure *u* et le robinet R, permet d'extraire l'air du tube V et de faire arriver dans le mesureur M le gaz à essayer.

Voici maintenant comment on procède à l'essai. Le robinet R étant ouvert de façon à mettre l'appareil en communication avec l'atmosphère, on élève le flacon G, et l'eau acidulée vient remplir le mesureur M, en chassant l'air qui s'y trouve. On ferme alors les robinets R, *i* et *j*, et l'on ouvre le robinet *k*. En abaissant le flacon G, on produit une aspiration de l'air contenu dans le laboratoire C, qui se remplit du liquide renfermé dans le flacon F. On amène le niveau du liquide jusqu'au trait de repère gravé sur le tube étroit qui surmonte le laboratoire, puis on ferme le robinet *k*. On ouvre ensuite le robinet R, et, en élevant le flacon G, on emplit de nouveau le mesureur M ; puis on ferme le robinet R, on ouvre *j*, et l'on aspire dans le laboratoire B le liquide du flacon E. En répétant une troisième fois les mêmes manœuvres, on fait passer le liquide de D dans le laboratoire A.

On ouvre de nouveau le robinet R, puis on élève le flacon G de manière à remplir M jusqu'au trait supérieur marquant l'origine de la graduation, et l'on place ensuite le robinet R dans la position qui fait communiquer le soufflet S avec le tube V, fixé sur la tubulure N de l'appareil.

En faisant fonctionner le soufflet, on aspire les gaz contenus dans le tube V, que l'on purge ainsi de l'air ou des gaz provenant d'une opération précédente. Après quelques instants, on est certain que le tube V est entièrement rempli par les gaz à analyser ; on tourne alors le robinet R de façon à faire communiquer les tubes T et V et à isoler le soufflet. L'eau s'écoule dans le flacon G, pendant

que le tube M se remplit de gaz, et, lorsqu'elle est revenue au même niveau de part et d'autre, on ferme le robinet R pour séparer l'appareil du tube V et du soufflet; puis on s'assure que le volume du gaz sur lequel l'essai va être effectué occupe bien 100 parties du tube M.

On ouvre le robinet *i* et l'on élève le flacon G; l'eau chasse le gaz dans le laboratoire A, qui renferme la solution de soude. L'acide carbonique est alors absorbé; on abaisse le flacon G, le gaz revient dans le mesureur M, et le laboratoire A se remplit du liquide alcalin, on ramène celui-ci jusqu'au trait de repère, puis on ferme le robinet *i*. On place le flacon G de manière que l'eau y soit au même niveau que dans le mesureur, afin que dans celui-ci le gaz se trouve à la pression atmosphérique; on lit alors le volume occupé, et la différence entre la lecture faite avant l'absorption et celle que l'on a faite après donne le volume du gaz *acide carbonique* qui a été retenu par la soude.

On ouvre le robinet *i*, et en opérant de la même manière dans le laboratoire B, qui renferme la solution de pyrogallate de potasse, on trouve le volume de l'*oxygène* absorbé.

Enfin, on répète les mêmes manipulations dans le laboratoire C, qui est rempli d'une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, et l'on obtient de la même manière le volume de l'*oxyde de carbone*. Le gaz qui reste après ces trois absorptions représente l'*azote*, qui ne pouvait être retenu par aucun des réactifs précédents.

Pour que les absorptions soient complètes, il est indispensable de laver plusieurs fois les gaz dans chaque laboratoire. On ne passe d'un dosage à l'autre que si deux lectures consécutives sont identiques.

L'absorption de l'acide carbonique par la lessive de potasse étant d'autant plus rapide que celle-ci est plus concentrée, il faut remplacer le liquide du flacon D quand la réaction devient trop lente, c'est-à-dire lorsque la plus grande partie de l'alcali a été transformée en carbonate.

La dissolution de potasse doit avoir la même concentration que la lessive de soude (36° B), et il convient de n'y ajouter l'acide pyrogallique qu'au moment de l'expérience, en proportionnant la quantité au volume d'oxygène à absorber. Sans cette précaution, la liqueur s'affaiblirait rapidement et inutilement en absorbant

l'oxygène de l'air renfermé dans l'appareil quand il est au repos.

Le protochlorure de cuivre ammoniacal est obtenu par la dissolution de la toile de cuivre dans une liqueur formée de 2/3 d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et de 1/3 d'ammoniaque liquide à 22°. Le protochlorure de cuivre jouit également de la propriété d'absorber l'oxygène ; pour que la dernière réaction indiquée représente exactement l'oxyde de carbone, il est par suite nécessaire qu'il ne reste pas d'oxygène non absorbé par le pyrogallate de potasse.

L'appareil qui vient d'être décrit offre cet avantage que les liquides absorbants ne pénètrent pas dans le tube mesureur ; sa manœuvre est facile, et dans un très grand nombre de cas les résultats qu'il fournit sont suffisamment exacts.

Des appareils et des méthodes pour l'*essai des gaz par combustion* ont été indiqués par :

Erdmann et *Grass* [1] : combustion avec l'oxygène ;

Frésénius [2] : combustion avec l'air;

Orsat [3] : combustion avec un excès d'oxygène ; on fait passer le gaz mélangé avec de l'air atmosphérique en excès dans un tube capillaire en platine chauffé au rouge blanc, et pour opérer une combustion complète on fait en outre arriver dans le tube une certaine proportion de mélange détonant ou, ce qui revient au même, d'hydrogène pur avec un excès d'air un peu plus grand.

Détermination des effets calorifiques des gaz

Les effets calorifiques des gaz qui ne doivent servir que pour brûler, par conséquent les effets calorifiques des *combustibles gazeux* peuvent également être déterminés par un calcul basé sur les résultats d'une analyse préalable. L'analyse de ces gaz est faite d'après une des méthodes indiquées précédemment.

Calcul de l'effet calorifique absolu des combustibles gazeux (*chaleur de combustion*). — Les gaz destinés au chauffage sont ordinairement produits dans des appareils particuliers ou *générateurs*, avec des combustibles de peu de valeur, qui ne pourraient pas

[1] *Journal für prackt. Chemie*, t. CII, p. 257.
[2] *Zeitschrift für analyt. Chemie*, t. III, p. 337.
[3] *Annales des mines*, t. VIII, 1874.

être employés directement à l'état solide, ou bien ils se forment dans les opérations métallurgiques (gaz des hauts fourneaux, gaz de gueulard), et ils se composent essentiellement d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'hydrogène, d'hydrocarbures et d'azote. La possibilité de l'utilisation des combustibles de qualité inférieure et d'autres déchets sans valeur n'est pas la seule raison qui fait que l'on emploie de plus en plus les gaz comme combustibles ; c'est aussi parce que avec ces combustibles on peut atteindre de plus hautes températures, et en tout cas le chauffage au gaz, lorsqu'il s'agit d'obtenir de hautes températures, doit être considéré comme le chauffage de l'avenir ; ce mode de chauffage prend une extension de plus en plus grande, et avec le temps il deviendra général.

Pour le développement des formules nécessaires pour ces calculs, nous allons suivre les indications données par *Lindauer* [1].

En admettant que la chaleur de combustion de mélanges en proportions variables, *lors de la formation desquels il n'est pas mis beaucoup de chaleur en liberté et dont l'état d'agrégation reste le même*, est égale à la somme des chaleurs de combustion des différents gaz combustibles contenus dans les mélanges (le mélange des gaz a lieu avant leur emploi, et leur état d'agrégation demeure inaltéré), l'effet calorifique absolu du mélange gazeux peut être calculé de la manière suivante :

Soient g, g^1, g^2, g^3..... g^n les poids des éléments d'un mélange de gaz, a, a^1, a^2, a^3..... a^n les chaleurs de combustion correspondant à ces éléments et A la chaleur de combustion du mélange, ces deux derniers facteurs exprimés en calories, alors

$$A(g + g^1 + g^2 + g^3 + \dots g^n) = ag + a^1g^1 + a^2g^2 + a^3g^3 + \dots a^ng^n,$$

d'où

$$A = \frac{ag + a^1g^1 + a^2g^2 + a^3g^3 + \dots a^ng^n}{g + g^1 + g^2 + g^3 + \dots g^n},$$

c'est-à-dire que

$$A = \frac{\Sigma ag}{\Sigma g}.$$

[1] *Compendium der Hüttenchemie*. Prague, 1861.

Un gaz de générateur fabriqué avec de la tourbe se compose par exemple, de

Azote	63,1 p. 100
Acide carbonique	14,0 »
Oxyde de carbone	22,4 »
Hydrogène	0,5 »
	100,0 p. 100

On a alors :

	g.	a.	ag.
Azote	63,1	»	»
Acide carbonique..	14,0	»	»
Oxyde de carbone.	22,4	.2403	53827,2
Hydrogène	0,5	34462	17221,0
Par conséquent,	$\Sigma g = 100,0$		$\Sigma ag = 71048,2$

Et l'effet calorifique absolu de ce gaz est :

$$A = \frac{\Sigma ag}{\Sigma g} = \frac{71048,2}{100} = 710482 \text{ calories.}$$

Calcul de l'effet calorifique pyrométrique des combustibles gazeux (***température de combustion***). — Nous venons de trouver que l'effet calorifique absolu d'un gaz de générateur produit avec de la tourbe = 710 482 calories, c'est-à-dire qu'une partie en poids de ce gaz échaufferait une partie en poids d'*eau* à 710 degrés, ou une partie en poids du gaz élèverait de 1 degré 710 parties en poids d'*eau* d'une température déterminée.

Mais les produits qui se forment lors de la combustion possèdent une autre *chaleur spécifique* que l'eau, ils ont par suite aussi une autre *température*. En général, un corps donne d'autant plus de chaleur de combustion que sa chaleur spécifique est plus grande, et plus un combustible renferme de carbone, plus est élevée sa température de combustion.

Sous le nom de *chaleur spécifique* ou de *capacité calorifique*, on désigne le nombre de calories qu'une unité en poids d'un corps a besoin pour que sa température s'élève d'un degré.

Les chaleurs spécifiques des meilleurs combustibles gazeux, celle de l'eau = 1, sont :

	CHALEUR SPÉCIFIQUE	
	à pression constante.	à volume constant.
Air atmosphérique...	0,2370	0,1668
Oxygène...........	0,2182	0,1547
Azote..............	0,2440	0,1714
Hydrogène..........	3,4046	2,3885
Oxyde de carbone...	0,2479	0,1753
Acide carbonique....	0,2164	0,1702
Vapeur d'eau.......	0,4750	0,3621
Gaz des marais.....	0,5929	0,4659
Gaz oléfiant.........	0,3694	0,2968

La chaleur spécifique des gaz ne change pas avec la température, comme l'ont démontré *Regnault* et *Clausius*, tandis qu'en général elle varie pour les combustibles et les corps solides.

Mais l'effet calorifique pyrométrique ne peut pas être mesuré par le nombre de calories qui deviennent libres pendant la combustion; il est exprimé par le *degré de la chaleur produite*, c'est-à-dire qu'il est indiqué par un appareil thermométrique (*thermomètre, pyromètre*).

Si maintenant C est la chaleur spécifique des produits de la combustion et P leur température, c'est-à-dire leur effet calorifique pyrométrique, alors on doit avoir :

$$A = \frac{\Sigma aq}{\Sigma g} = CP,$$

d'où

$$P = \frac{\Sigma aq}{\Sigma g} \times \frac{1}{C}.$$

La *chaleur spécifique des combustibles composés* est à peu près égale à la somme des produits des poids absolus des différents éléments par les chaleurs spécifiques de ces derniers, divisée par le poids absolu du mélange gazeux (en supposant que les gaz de la combustion ne forment pas entre eux de combinaisons chimiques, mais constituent simplement un mélange).

Soient maintenant p, p^1, p^2, p^3..... p^n les poids des éléments contenus dans un produit de combustion, et c, c^1, c^2, c^3..... c^n les chaleurs spécifiques de ces éléments; la chaleur spécifique C du mélange gazeux est alors :

$$C = \frac{cp + c^1p^1 + c^2p^2 + c^3p^3 + \dots c^np^n}{p + p^1 + p^2 + p^3 + \dots p^n},$$

c'est-à-dire :

$$C = \frac{\Sigma cp}{\Sigma p}.$$

Si nous substituons cette expression dans la formule précédente, nous obtenons :

$$P = \frac{\Sigma ag.\ p}{\Sigma g.\Sigma cp}.$$

Mais le poids d'un gaz non brûlé Σg plus le poids de l'air atmosphérique nécessaire pour la combustion est égal au poids du gaz brûlé Σp; par conséquent, l'expression précédente se réduit à :

$$P = \frac{\Sigma ag}{\Sigma cp}.$$

Nous avons admis que le gaz de tourbe, pris précédemment comme exemple, était composé de :

Azote...	63,1 p. 100
Acide carbonique...	14,6 »
Oxyde de carbone...	22,4 »
Hydrogène,...	0,5 »
Total...	100,0 p. 100

Il faut encore pour la combustion de ce gaz les quantités d'oxygène suivantes :

Pour l'oxyde de carbone.	$28 : 16 = 22,4 : x,$	$x = 12,8$
Pour l'hydrogène...	$2 : 16 = 0,5 : y,$	$y = 4,0$
	En tout...	16,8 parties d'oxygène,

qui, parce qu'il y a dans l'air atmosphérique pour 23 parties d'oxygène 77 parties d'azote, entraînent encore avec elles $23 : 77 = 16,8 : x$.... $x = 56,2$ parties d'azote, ou, en s'exprimant autrement, sont contenues dans $16,8 + 56,2 = 73,0$ d'air atmosphérique.

Le gaz à brûler se compose donc *avant la combustion* d'un mélange de :

		g.	
Azote...	63,1 + 56,2 =	113,3	parties en poids.
Acide carbonique...		14,0	»
Oxyde de carbone...		22,4	»
Hydrogène...		0,5	»
Oxygène...		16,8	»
	Σg =	173,0	parties en poids.

Et on a :

	$g.$	$a.$	$ag.$
Pour l'azote...............	119,3	»	»
Pour l'acide carbonique....	14,0	»	»
Pour l'oxygène............	16,8	»	»
Pour l'oxyde de carbone...	22,4	2403	53827,2
Pour l'hydrogène..........	0,5	34462	17221,0

Comme précédemment, $\Sigma ag = 71048,2$

La *combustion effectuée*, le gaz est composé comme il suit :

28 CO exigent pour brûler 16 O, par conséquent 22,4 : x, et $x = 12,80$, c'est-à-dire qu'il y a maintenant $22,4 + 12,8 = 35,2$ *parties en poids d'acide carbonique*, qui avec les 14 parties déjà existantes font $14,0 + 35,2 = 49,2$ parties.

En outre, 2 H exigent 16 O; par conséquent, 0,5 H : y et $y = 4$ O, et il s'est produit $0,5 + 4,0 = 4,5$ de *vapeur d'eau*. A cela s'ajoute encore la quantité d'azote déjà calculé, et le *gaz brûlé* se compose par suite de :

Azote...........................	119,3	parties en poids.
Acide carbonique................	49,2	»
Vapeur d'eau....................	4,5	»
$\Sigma p =$	173,0	parties en poids.

D'où l'on déduit :

	$p.$	$c.$	$pc.$
Pour l'azote............	119,3	0,2440	39,10
Pour l'acide carbonique..	49,2	0,2164	10,66
Pour la vapeur d'eau....	4,5	0,4750	2,13
		$\Sigma cp =$	41,89

par conséquent,

$$P = \frac{\Sigma ag}{\Sigma cp} = \frac{71048,2}{41,89} = 1696°.$$

Les températures de combustion des gaz les plus importants sont :

	COMBUSTION AVEC	
	l'oxygène.	l'air atmosphérique.
Carbone en se transformant en oxyde de carbone......................	4275°	1488°
Carbone en se transformant en acide carbonique..................................	10183	2730
Oxyde de carbone en se transformant en acide carbonique......................	7067	2990
Hydrogène en se transformant en eau......	8061	3199
Gaz des marais en se transformant en acide carbonique et en eau..................	7851	2659
Gaz oléfiant..............................	9176	2907

Pour la combustion dans un espace clos, où le volume du gaz reste constant, mais non la pression, c'est la chaleur spécifique à volume constant qui doit être introduite dans le calcul; dans ces circonstances, la température de combustion est plus élevée; mais comme les produits de combustion nouvellement formés dans l'espace clos, c'est-à-dire à volume constant, ne peuvent pas se dilater, cela occasionne l'*explosivité* du mélange gazeux, c'est-à-dire la pression que celui-ci exerce pendant sa combustion sur les parois du vase.

On peut, de la même manière que pour les combustibles gazeux, calculer l'*effet calorifique pyrométrique des combustibles solides;* la chaleur spécifique de la cendre est comptée pour 0,2000, et l'on tient compte de l'oxygène préexistant dans le combustible solide, c'est-à-dire que l'on déduit de l'air atmosphérique nécessaire pour la combustion une quantité d'oxygène égale à celle déjà existante.

Tout échauffement préalable du combustible ainsi que de l'air occasionne une *élévation de température* lors de l'emploi du combustible; les calculs indiqués à ce sujet conduiraient trop loin, et il suffira de considérer l'élévation de température qui est produite par l'échauffement préalable comme à peu près égale à la moitié des températures auxquelles ont été chauffés, avant la combustion, l'air ou le combustible ou les deux en même temps.

Dans l'analyse des combustibles solides, on obtient en poids les proportions centésimales des éléments, comme cela est nécessaire pour le calcul des effets calorifiques; mais dans l'analyse des gaz on détermine la composition centésimale en volume, et l'on doit par suite *convertir cette composition en poids.*

Pour effectuer cette conversion, on multiplie le volume de chacun des éléments par leur poids spécifique propre, on ajoute ces produits, et l'on rapporte à 100 les chiffres ainsi trouvés.

Les combustibles gazeux offrent les poids spécifiques suivants :

Azote	0,96744
Acide carbonique	1,52025
Oxyde de carbone	0,96744
Hydrogène	0,60711
Oxygène	1,11100
Gaz des marais	0,55327
Gaz oléfiant	0,57100

Un gaz de générateur produit avec de la tourbe se compose par exemple, *en volumes*, de :

Azote	62,22 p. 100.
Acide carbonique	8,79
Oxyde de carbone	22,09
Hydrogène	6,90
Total	100,00 p. 100.

Les produits de ces nombres par les poids spécifiques correspondants sont :

$$62,22 \times 0,96744 = 60,19$$
$$8,79 \times 1,52025 = 13,26$$
$$22,09 \times 0,96744 = 23,37$$
$$6,90 \times 0,06911 = 0,48$$

Total. 95,30

D'après les proportions suivantes :

$$95,30 : 60,19 = 100 : x,$$
$$95,30 : 13,26 = 100 : y; \text{ etc.,}$$

on trouve maintenant que la composition centésimale *en poids* de ce gaz est :

Azote	63,15 p. 100.
Acide carbonique	13,91
Oxyde de carbone	22,31
Hydrogène	0,50
Total	99,87 p. 100.

FER

Les *essais de fer par voie sèche* n'ont pas seulement pour but la détermination de la teneur en métal, ils ont aussi quelquefois pour objet de rechercher quels sont, aussi bien au point de vue de la qualité que de la quantité, les fondants qui conviennent pour la fusion la plus avantageuse, ou bien encore de contrôler l'opération en grand par une fusion faite en petit dans un creuset, et dans ce dernier cas on effectue les essais avec les mêmes matières que dans l'opération en grand et en les employant dans les mêmes proportions.

Les essais de fer par voie sèche, les conditions de température et de mélange des matières étant exactement observées, permettent en effet d'obtenir des résultats suffisamment précis; ils indiquent la *teneur en fer brut extractible*, et ils offrent cet avantage qu'ils peuvent être effectués par des personnes n'ayant aucune connaissance scientifique spéciale, si elles y sont tant soit peu exercées; mais les *essais de fer par voie humide*, bien que n'indiquant que la teneur en *fer métallique pur*, exigent une faible dépense de temps, et dans le même temps que nécessite un essai par voie sèche, depuis la pesée de l'échantillon jusqu'à l'enlèvement de la scorie et la pesée du régule après que le creuset est suffisamment refroidi, ils permettent de déterminer les deux degrés d'oxydation du fer tels qu'ils sont contenus dans un minerai, notion qui est importante pour le métallurgiste, car elle décide si la fusion doit être précédée ou non d'un grillage. En outre, les frais d'un seul essai sont moins grands, s'il est effectué par voie humide, et ils ne sont certainement pas plus élevés lorsqu'on fait plusieurs essais en même temps. Enfin, si l'on a des analyses des minerais, les essais relatifs

à la nature et à la quantité des fondants et les essais de contrôle sont rendus superflus par l'emploi du calcul stœchiométrique, car celui-ci est effectué en peu de temps et possible pour tout changement dans le mélange des minerais et le lit de fusion.

Minerais de fer.

Les minéraux contenant du fer que l'on a à essayer sont les suivants :

1° Oxydes de fer. — A ce groupe appartiennent les minerais les plus importants et les plus fréquents :

a. Fer oxydé magnétique, fer oxydulé, magnétite, fer octaédrique (Fe^3O^4). — Il est noir, il a un éclat métallique qui est souvent peu intense, il est cassant, magnétique, et il donne un trait noir; dureté 5,5 à 6,5, poids spécifique 5,09; lorsqu'il est pur, il se compose de 68,96 de protoxyde de fer et de 31,04 de peroxyde, et il contient alors 74,4 pour 100 de fer métallique. Au chalumeau, il est difficilement fusible; avec le borax et le sel de phosphore, on obtient dans la flamme d'oxydation des verres jaunes ou rouges, dans la flamme de réduction des verres vert bouteille; les perles obtenues dans la flamme extérieure du chalumeau offrent une couleur foncée tant qu'elles sont chaudes et deviennent plus claires par le refroidissement (elles passent du rouge au jaune); en se refroidissant, les perles du sel de phosphore se décolorent plus rapidement que les perles de borax. Les minerais de fer ne sont pas dissous par le carbonate de sodium.

b. Hématite, peroxyde de fer, fer oligiste, sanguine, hématite rouge, fer micacé, fer oxydé rouge (Fe^2O^3). — Ce minerai contient à l'état pur 70 pour 100 de fer. Il est gris d'acier, gris foncé ou noir de fer, cassant; il a un éclat métallique, il donne un trait rouge cerise ou brun rougeâtre ; dureté 5,5 à 6,5, poids spécifique 5,25; il offre fréquemment une faible cohésion, et il est alors terreux, mat, rouge, et souvent il tache les doigts. On distingue des fers oxydés denses, fibreux, argileux, ocreux ou oolithiques, qui suivant leur pureté contiennent de 20 à 50 pour 100 de fer. Les variétés les plus pures sont le fer oligiste, le fer micacé et l'hématite rouge (fer oligiste fibreux) et les différentes dénominations de cette espèce minérale se rapportent simplement à des formes

extérieures accidentelles, ou elles sont basées sur la nature des substances étrangères qui accompagnent le minerai. Au chalumeau, dans la flamme intérieure, le peroxyde de fer devient noir et magnétique; avec le borax et le sel de phosphore, il se comporte comme la magnétite et tous les minerais suivants.

c. Limonite, fer hydroxydé, hématite brune, fer oxydé brun fibreux, fer prismatique, gœthite, minerai de fer en grains. — On distingue deux espèces principales de fer hydroxydé naturel, le fer hydroxydé proprement dit (gœthite) $Fe^2O^2(OH)^2$, avec 89,89 de peroxyde de fer et 10,11 d'eau, et la limonite $Fe^4O^3(OH)^6$, avec 85,58 de peroxyde de fer et 14,42 d'eau; dans les variétés impures, la teneur en fer dépend de la richesse en hydrate de peroxyde de fer pur. Il est brun dans ses différentes variétés, cassant, non magnétique; il a l'éclat du diamant, mais généralement il n'offre qu'une faible cohérence, et il est alors plus ou moins dense, terreux, mat, ocreux ou pulvérulent; il donne un trait brun jaune, sa dureté est de 5,0 à 5,5, son poids spécifique 3,92. La plupart des fers hydroxydés contiennent un peu de manganèse; lorsqu'on les calcine, ils deviennent rouges ou brun rouge; ceux qui contiennent du manganèse deviennent rouge brun foncé, et, quand on les chauffe dans un tube à essais, ils abandonnent un peu d'eau.

d. Le *fer oxydé argilifère*, le *fer oxydé jaune*, contenant plus ou moins d'argile, sont des variétés colorées en jaune, en brun ou en rouge du fer oxydé rouge et de l'hématite brune, qui contiennent des quantités variables de fer et toujours de l'eau d'hydratation, dont les proportions sont parfois considérables.

e. La *mine des marais, des prairies, des lacs* contient généralement de l'hydroxyde de fer; elle est compacte, poreuse et même spongieuse; c'est un produit d'origine moderne; elle est jaunâtre, ou brun verdâtre, ou noire; elle a un éclat gras et est toujours accompagnée d'argile et de sable.

On essaie et on traite plus rarement :

Le *fer titané*, l'*ilménite* et la *franklinite*.

2° Sels de fer. — Parmi ces combinaisons, on ne met au nombre des minerais de fer proprement dits que celles qui contiennent le protoxyde de fer uni à l'acide carbonique; les *silicates de fer* ne sont employés que comme fondants. A ce groupe appartiennent :

a. Le *fer spathique, fer oxydé carbonaté, mine d'acier, sidérose, flintz*, contenant à l'état pur 48,27 pour 100 de fer, est ordinai-

rement compacte, grenu, mais souvent aussi cristallin, gris jaunâtre ou brun, à éclat vitreux; il se compose de 62 de protoxyde de fer et de 38 d'acide carbonique. Sa dureté est de 3,5 à 4,5, sa pesanteur spécifique de 3,7 à 3,9, son trait blanc ou gris. Au chalumeau, il devient noir et magnétique, et, comme il contient ordinairement du manganèse, il donne avec la soude la réaction de ce métal.

b. La *sphœrosidérite, fer spathique argileux,* mélange intime de fer spathique et d'argile, forme des rognons à cassure fibreuse et radiée; sa couleur est grise ou brune, son aspect est mat et terreux, et sa teneur en fer variable.

c. Le *fer des houillères*, *blackband,* est une sphœrosidérite de couleur noire mélangée de charbon; il est sans éclat et il donne un trait brun ou noir.

d. La *chamoisite*, rarement pure, contient à l'état pur 49 pour 100 de fer; elle est compacte ou finement oolithique, dense, noir grisâtre; elle donne un trait gris verdâtre, elle est un peu magnétique et presque sans éclat; sa dureté est 3, son poids spécifique de 3 à 3,4. Au chalumeau, elle devient rouge; chauffée dans un tube d'essai, elle donne de l'eau.

3° Les COMBINAISONS DU FER AVEC LE SOUFRE sont maintenant employées, après avoir été bien grillées, pour garnir les fours à puddler ou pour la préparation de la fonte dans le haut fourneau (Westphalie rhénane). A ce groupe appartiennent :

a. La *pyrite commune; pyrite héxaédrique, fer sulfuré* (FeS^2); elle est jaune de laiton ou jaune d'or, avec un éclat métallique; sa dureté est de 7,7 à 8,5, son poids spécifique de 4,8 à 5,2; elle est cassante, elle fait feu au briquet; son trait est noir brun, et, lorsqu'on la casse et qu'on la broie, elle répand une odeur de soufre. Elle se compose de 46,08 pour 100 de fer et de 53,92 pour 100 de soufre.

b. La *marcassite, pyrite rayonnée, pyrite blanche, prismatique* (FeS^2); elle est jaune grisâtre avec un éclat métallique, cassante, et elle donne un trait gris vert-foncé. Sa dureté est de 6 à 6,5, son poids spécifique de 4,84 à 4,68. Quelques-unes de ses variétés contiennent du monosulfure de fer, et elles sont alors plus ou moins efflorescentes.

c. La *pyrite magnétique, fer sulfuré magnétique, pyrrhotine, pyrite rhomboédrique* (Fe^7S^8), est jaune bronze ou rouge souvent mélangé de brun, son éclat est métallique, son trait est noir gris. Elle est un

peu magnétique, sa dureté est de 3,5 à 4,5, son poids spécifique 4,63. Au chalumeau, elle fond dans la flamme intérieure, en donnant un bouton noir gris fortement magnétique; chauffée dans un tube ouvert, elle ne donne pas de sublimé, mais de l'acide sulfureux; chauffée dans un tube à essais, elle demeure inaltérée; les deux pyrites mentionnées précédemment, tout en se comportant de la même manière, donnent dans le tube fermé un sublimé de soufre.

4° Scories de raffinage. — Bien que ce ne soient pas à proprement parler des minerais de fer, les scories les plus pures (scories de réchauffage et scories d'affinage) sont aussi employées pour l'extraction du fer.

On a aussi fréquemment à essayer les produits des fonderies de fer comme la fonte, le fer ductile et l'acier.

Essais de fer par voie sèche.

Les essais de fer par voie sèche sont effectués soit dans des *creusets brasqués* (méthode allemande), soit dans des *creusets de graphite* (méthode anglaise).

Afin de diminuer les frais des essais de fer en creusets brasqués, on les fait depuis quelques années en Suède et dans d'autres lieux dans de petits creusets, et l'on emploie alors pour cela de petits fourneaux de *Sefström*, qui offrent la même disposition que ceux qui ont été décrits précédemment (p. 47).

Méthode allemande. — La composition du lit de fusion offre une grande importance. Les fondants les meilleurs sont la chaux sous forme de craie ou de marbre de Carrare, que l'on peut se procurer à bon marché en petits morceaux, et le spath-fluor. L'emploi du borax ne doit pas en général être recommandé, parce que ce corps est très facilement fusible et qu'il a de la tendance à scorifier le fer, et du borate qui a pris naissance ce métal ne peut être réduit de nouveau et extrait qu'après un long temps et à une très haute température, ce qui par suite exige une grande dépense de combustible. L'argile et le quartz sont plus rarement employés. Le choix des fondants pour les différents minerais doit toujours être abandonné à l'intelligence de l'essayeur; il existe bien, il est vrai, dans les laboratoires d'essais, des règles et des recettes pour la formation des lits de fusion avec les minerais qui y sont le plus fré-

quemment essayés. En général, on emploie comme fondants avec des minerais calcaires de l'argile et du quartz, avec des minerais argileux de la chaux et du spath-fluor, avec des minerais quartzeux et des scories d'affinage du spath-fluor ou de la chaux et de l'argile.

A *Pribram*, on mélange les fers oligistes et les fers hydroxydés contenant du quartz et de l'argile avec 100 pour 100 de borax, 20 pour 100 de spath-fluor et 2 pour 100 de poudre de charbon; les minerais contenant de la chaux, avec du borax seul, ou avec de l'argile renfermant du quartz, ou avec du quartz.

A *Clausthal*[1], les minerais riches contenant peu ou pas de terres sont mélangés avec 10 pour 100 de spath-fluor, 10 pour 100 de craie et 15 à 20 pour 100 d'argile; les minerais calcaires, avec 15 à 20 pour 100 d'argile, 20 à 40 pour 100 de quartz, et en présence de grandes quantités de magnésie on ajoute encore 10 pour 100 de craie. Les minerais argileux sont mélangés avec 20 ou 25 pour 100 de craie et 25 pour 100 de spath-fluor; les minerais siliceux, avec 20 pour 100 de craie, 25 pour 100 de spath-fluor et 2 à 3 pour 100 et plus d'argile; les scories d'affinage, avec 15 à 20 de craie, 15 à 20 de spath-fluor et 5 à 10 pour 100 d'argile.

Dans le laboratoire de l'Académie des mines de *Londres*[2], on prend les proportions suivantes : 10 parties en poids des minerais exempts ou presque exempts de gangue, comme le fer magnétique, l'hématite rouge, le fer oligiste, etc., sont mélangées avec 2 parties ou 2 parties 1/2 de verre et 2 parties 1/2 à 3 parties de chaux, ou avec 1 partie de sable, 2 parties de kaolin et 2 parties 1/2 de chaux, ou avec 5 parties de scories de haut fourneau ou avec une égale quantité de spath-fluor.

Les minerais dans lesquels la gangue quartzeuse prédomine, les fers oligistes et les fers hydroxydés, les scories de raffinage sont mélangés avec 1 partie de verre et 4 parties de chaux, ou avec 2 parties de kaolin et 4 parties de chaux; les scories d'affinage, avec 1 partie 1/2 à 2 parties de craie, 1 partie 1/2 à 2 parties de spath-fluor et 1/2 partie d'argile.

On mélange les minerais avec gangue basique prédominante avec 3 ou 4 parties de verre et 1 partie 1/2 à 2 parties de chaux, ou avec 1 partie de sable, 2 parties de kaolin et 1/2 partie de chaux.

Les minerais dans lesquels prédomine le silicate d'alumine, les

[1] Kerl, *Metallurg. Probirkunst*, 1866, p. 333.
[2] Percy, *Traité de métallurgie*.

fers argileux principalement, sont mélangés avec 0 à 2 parties 1/2 de verre et 2 parties 1/2 à 3 parties de chaux, ou avec 0 à 2 parties de kaolin et 2 à 3 parties de chaux, ou avec 0 à 2 parties 1/2 de craie et 2 parties à 2 parties 1/2 de spath-fluor.

La plus grande partie des minerais de fer qui se rencontrent dans la moitié septentrionale de l'Autriche sont généralement riches en silice, et ils contiennent aussi ordinairement des quantités importantes d'alumine; en vue de la production d'une scorie moins acide, j'ai toujours obtenu les meilleurs résultats avec le mélange suivant : 50 parties de spath-fluor et 50 parties de marbre de Carrare pour 100 parties de fer oligiste ou hydroxydé; et, pour les fers argileux ou les autres minerais de fer très riches en argile, j'ai ajouté à ces fondants 10 à 20 parties de borax pour la fusion des scories très difficilement fusibles. L'expérience m'a appris qu'en employant des parties égales ou à peu près égales des substances scorifiantes et du minerai on obtient les meilleurs résultats, et les essais ainsi effectués, en donnant des scories de couleur claire, pierreuses ou émaillées, quelquefois même blanches comme la neige, n'ont pas offert des différences supérieures à 1/2 pour 100.

Pratique de l'essai. — On pèse de 3 à 5 grammes du minerai pulvérisé, tamisé et desséché à 110°; on le mélange avec les fondants également pesés sur une feuille de papier glacé avec une baguette de verre, ou dans une capsule à mélanges à l'aide d'une spatule, et l'on introduit le tout dans un creuset brasqué; à l'aide d'un petit pinceau un peu raide, on fait tomber dans le creuset ce qui a pu rester adhérent au papier. Si des particules se sont arrêtées sur la paroi interne de la brasque, il faut avoir bien soin de les détacher à l'aide d'une barbe de plume. On couvre la masse avec une petite quantité des flux mélangés ensemble, et dans ce but on met de côté une petite portion des fondants pesés; on évite ainsi que des parcelles de fonte restent adhérentes dans les parties supérieures, parce qu'elles sont entraînées par la couche de scories en fusion qui se trouve par-dessus. Sur cette couverture on ajoute de la poudre de charbon, et par-dessus un bouchon taillé dans du charbon de bois et sur lequel on a gravé le numéro de l'essai, afin d'éviter les erreurs. On adapte ensuite le couvercle sur le creuset et on le lute; on place celui-ci sur un fromage, on l'y fixe avec de l'argile réfractaire, et l'on introduit l'essai ainsi préparé dans un fourneau à vent (ou dans un fourneau à soufflet), puis on allume le feu.

L'allumage se fait de haut en bas : on remplit d'abord la cuve du fourneau avec du charbon non allumé et on met par-dessus des charbons ardents; il faut avoir soin de ne pas employer des charbons trop petits, afin qu'ils ne se rapprochent pas trop les uns des autres et que la combustion complète (formation d'acide carbonique) ne soit pas empêchée. On ferme ensuite le fourneau et on laisse le feu se propager de haut en bas; c'est seulement alors que l'on fait fonctionner faiblement le soufflet ou que l'on ouvre le registre s'il s'agit d'un fourneau à vent. Maintenant on élève pendant une demi-heure environ la température de dix minutes en dix minutes, soit en tirant un peu plus le soufflet, soit en ouvrant graduellement le registre, et enfin on chauffe au rouge blanc pendant quinze à vingt minutes; durant la fusion, on ajoute des charbons suivant les besoins. L'opération dure, à partir du moment de l'introduction du creuset dans le fourneau, de une heure à une heure et demie; lorsqu'elle est terminée et que les charbons se sont affaissés, il est convenable de retirer le creuset du feu à l'aide d'une pince de forme spéciale (fig. 14 et 15, p. 22) et de le frapper un peu sur la table, afin que les particules de fer réduit se séparent de la scorie et se rassemblent en un culot, et ensuite on laisse refroidir. Lorsque cela n'est pas possible, il faut laisser refroidir le creuset dans le fourneau, ce qui cependant offre plusieurs inconvénients : on trouve toujours plusieurs petits globules de fer disséminés dans la scorie, et le creuset adhère à la grille ou au fond du fourneau, de sorte qu'on ne peut pas le nettoyer aussi complètement. On casse le creuset refroidi, on le renverse, on en retire le culot, et dans un mortier en fer on le sépare de la scorie; s'il y a plusieurs globules de fonte, on concasse la scorie; on enlève les globules les plus gros avec une pince, puis on pulvérise la scorie et l'on sépare à l'aide d'un aimant les plus petits fragments. On pèse le fer obtenu, et l'essai et le contre-essai ne doivent pas différer de plus de 1 pour 100. On grille les minerais, qui contiennent beaucoup d'eau d'hydratation, d'acide carbonique et de protoxyde de fer, et l'on fait aussi un essai avec le minerai grillé, afin de savoir s'il est nécessaire de griller le minerai en grand avant son traitement dans le haut fourneau.

Théorie de l'essai de fer par voie sèche. — Lors du chauffage, il faut faire attention à ce que la température ne s'élève pas très haut trop rapidement, de façon que les flux fondent avant que le fer oxydé ait eu le temps de se réduire, et cela afin d'éviter une perte par

scorification et d'empêcher l'action décarburante du fer scorifié sur le fer déjà carburé. La réduction du peroxyde de fer en fer métallique est produite par le carbone de la brasque : au contact immédiat du carbone des parois du creuset, le peroxyde de fer se transforme d'abord en oxydes inférieurs, puis en métal, oxyde de carbone et acide carbonique, et ce dernier est également réduit en oxyde de carbone par la brasque incandescente ; cet oxyde de carbone traverse ensuite la masse contenue dans le creuset et produit dans l'intérieur la réduction du minerai. La carburation du fer est produite, une fois la réduction effectuée, par l'oxyde de carbone et les combinaisons cyaniques qui ont pris naissance, ou bien elle n'a lieu qu'après la fusion par le contact direct du fer liquide avec le carbone solide de la brasque ; la réduction du fer commence à 650 ou 700°, la carburation à environ 1000°, et à 1600° le fer carburé entre en fusion.

Avec des flux facilement fusibles, si le minerai renferme du manganèse, du soufre, du phosphore et de l'arsenic, on obtient une fonte blanche, avec des flux riches en chaux difficilement fusibles, et en maintenant pendant longtemps une haute température, on obtient une fonte grise, et souvent il y a sur le culot un dépôt de graphite. Une pareille fonte contient du silicium et d'autant plus qu'on a chauffé à une plus haute température. L'essai est réussi, si l'essai et le contre-essai sont concordants, si la cassure du culot est grise ou truitée et à grains fins, si le culot est rond, non anguleux, si la scorie est de couleur claire et non colorée en vert, si elle est vitreuse, pierreuse ou émaillée et bien fondue et non pas simplement frittée, et enfin si elle ne renferme qu'un petit nombre de petits globules de fer ou pas du tout. Les scories colorées en vert contiennent du fer scorifié, celles qui sont colorées en vert jaune ou en brun renferment du fer et du manganèse ; dans les scories noires, il y a du soufre ou du titane, dans les grises de l'alumine ou du carbone.

Mène a fait des études sur la coloration des scories de fer (de haut fourneau), et il cherche à établir que cette coloration dépend des quantités relatives de peroxyde et de protoxyde fer qu'elles renferment ; il est arrivé aux résultats suivants :

Scories noires (battitures)..............	$6FeO + Fe^2O^3$
Scories bleues..........................	$3FeO + 2Fe^2O^3$
Scories vertes (oxyde magnétique).....	$FeO + Fe^2O^3$
Scories jaunes..........................	$2FeO + 3Fe^2O^3$
Scories orange..........................	$FeO + 3Fe^2O^3$
Scories rouge pourpre..................	Fe^2O^3

Les scories non complètement fondues, simplement frittées étaient trop difficilement fusibles, ou bien la température employée était trop basse. Ce qu'il y a de mieux, c'est de faire plusieurs essais avec différents flux et des quantités différentes de ces corps, afin de déterminer quelle est la proportion qui donne le meilleur rendement à tous les points de vue; mais, si l'on a déterminé par une analyse la nature de la gangue du minerai et la quantité de ses éléments, on peut facilement choisir le fondant convenable et calculer sa quantité.

Les essais relatifs à la nature et à la quantité des fondants et les essais de contrôle sont effectués avec des quantités plus grandes, 1/4 ou 1/2 kilogramme, des minerais dans de grands creusets de graphite brasqués.

Méthode anglaise. — Dans cette méthode, on emploie des creusets d'argile ou de graphite sans brasque, et l'on prend pour l'essai des quantités plus grandes du minerai (jusqu'à 70 grammes), que l'on mélange avec les fondants appropriés, et 20 ou 25 pour 100 de poudre de charbon ou d'anthracite; on introduit le mélange dans le creuset, et l'on chauffe jusqu'au rouge blanc pendant une heure dans un fourneau à vent. Les masses doivent être complètement fondues, et la scorie doit être de couleur claire et vitreuse.

Essais de fer par voie humide.

Les essais de fer par voie humide sont des *analyses par oxydation* ou *par réduction*, c'est-à-dire que l'on détermine la teneur en fer d'un minerai dans sa dissolution en faisant passer, au moyen d'un corps réagissant sur un oxyde déterminé du fer, cet oxyde à un autre degré d'oxydation et ramenant ensuite le nouvel oxyde au degré primitif, et, une fois l'essai terminé, on calcule, avec le volume ou le poids du corps employé pour produire la réaction, la teneur en fer de la solution essayée.

Essais ou analyses volumétriques.

Analyses par oxydation.

I. Procédé de Margueritte. — Ce procédé repose sur le principe suivant : Si à une dissolution contenant le fer sous forme d'oxydule

avec un excès d'acide on ajoute du permanganate de potassium, le fer est oxydé aux dépens de l'oxygène de l'acide permanganique, et celui-ci est réduit en protoxyde de manganèse. Cette réaction est mise en évidence par l'équation suivante :

$$2(KMnO^4) + 10(FeSO^4) + 8SO^3 = (5Fe[SO^4]^4) + 2(MnSO^4) + KSO^4.$$

Si maintenant on connaît le titre du permanganate de potassium, c'est-à-dire si l'on sait quelle quantité de fer à l'état de protoxyde est transformée en peroxyde par un volume déterminé de permanganate de potassium, on peut déterminer des quantités quelconques de fer dans une dissolution. Cependant il est indispensable :

1° De tenir compte de la quantité de caméléon qui est simplement nécessaire pour colorer un volume déterminé d'eau pure;

2° Que la solution à titrer soit froide;

3° Que la solution dans laquelle la teneur en fer doit être déterminée contienne assez d'acide libre pour que le peroxyde de fer, le protoxyde de manganèse et la potasse qui prennent naissance pendant l'essai soient maintenus en solution; lorsque la quantité d'acide libre est insuffisante, de l'oxyde de manganèse se sépare en flocons et trouble le liquide;

4° Que l'acide libre présent soit de l'acide sulfurique, et cela pour deux raisons :

a. Le sulfate de peroxyde de fer n'a pas une couleur aussi foncée que le perchlorure, et la réaction finale est plus facile à reconnaître;

b. *Löwenthal* et *Lenssen* [1] ont montré que la marche régulière de la réaction est troublée, si c'est l'acide chlorhydrique qui est présent, par un dégagement de chlore dans la solution soumise à l'essai. Indépendamment de la réaction principale indiquée précédemment, il se produit alors la réaction secondaire suivante :

$$10ClH + Mn^2O^7 = 2MnO + 5H^2O + 10Cl.$$

Il résulte de là qu'en titrant à l'aide du caméléon une solution chlorhydrique de fer on obtient toujours des résultats trop élevés; l'excès correspond au chlore devenu libre, et il peut même s'élever à plus de 1 centimètre cube de solution de caméléon. La quantité du chlore dégagé dépend de la quantité de l'acide chlorhydrique libre,

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 329.

et, le titrage terminé, il se produit une sorte d'équilibre d'action entre le chlore, l'acide chlorhydrique et le protoxyde de fer, de sorte que toute nouvelle quantité de protoxyde de fer se combinerait avec du chlore et toute nouvelle quantité de chlore s'unirait avec du protoxyde de fer, mais toute nouvelle quantité d'acide chlorhydrique empêcherait le protoxyde de fer de se combiner avec le chlore produit ultérieurement. Si donc on titre une solution chlorhydrique de fer; il s'est dégagé, une fois l'expérience terminée, une quantité de chlore correspondant aux proportions existantes entre les deux corps, l'acide chlorhydrique et le protoxyde de fer, et la quantité de caméléon employée est plus grande que celle qui correspond à la teneur en protoxyde de fer de la dissolution; si maintenant on titre dans le même liquide une nouvelle quantité de protoxyde de fer, on obtient des résultats plus exacts, parce que dans ce deuxième titrage la quantité du chlore libre sera approximativement la même, et la quantité de permanganate de potassium employée indiquera maintenant plus exactement la proportion du protoxyde de fer présent, c'est-à-dire que la seconde fois on aura besoin de moins de solution de caméléon pour la même quantité de solution de fer.

Mais avec l'acide sulfurique ces différences entre les titrages successifs sont plus petites, et elles ne se manifestent que lorsqu'il y a trop d'acide sulfurique. La méthode de dosage du fer d'après *Margueritte* n'est donc exacte que lorsque le fer est dissous sous forme de sulfate et qu'il n'y a que peu d'acide sulfurique libre.

Frésénius [1] confirme les observations faites par *Löwenthal-Lenssen;* il trouve seulement les différences plus faibles. Pour obtenir des résultats tout à fait exacts, il faut donc titrer une solution sulfurique; mais, si l'on est obligé d'opérer avec une solution chlorhydrique, *Frésénius* recommande l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes :

a. On étend la solution à essayer à 1/4 de litre; à l'aide d'une pipette on en mesure 50 centimètres cubes, que l'on ajoute à une grande quantité (250 à 300 c. c.) d'eau acidifiée avec de l'acide sulfurique, et l'on titre; on ajoute une nouvelle quantité de 50 centimètres cubes à la solution déjà titrée, on titre de nouveau, et l'on répète ces opérations une troisième et une quatrième fois, et on ne note que les nombres de centimètres cubes de caméléon employés

[1] Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition française, p. 110.

dans la troisième et la quatrième opération, qui sont concordants, tandis que ceux de la première et souvent aussi de la deuxième sont différents. Ou bien :

b. On a titré complètement une solution de sulfate de protoxyde de fer dans de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et ainsi déjà produit cet état d'équilibre dans lequel se manifeste la coloration rouge ; dans ce liquide on introduit maintenant le liquide contenant le fer sous forme de protochlorure. A l'aide de l'une de ces deux méthodes, on obtient aussi des résultats exacts en solution chlorhydrique.

Préparation du caméléon minéral. — On peut se procurer à l'état cristallisé le permanganate de potassium chez tous les marchands de produits chimiques; mais, si on veut le préparer soi-même, on procède, d'après *Gregory*, de la manière suivante[1] : On mélange 8 parties de pyrolusite (MnO^2) aussi pure que possible et en poudre fine avec 7 parties de chlorate de potassium, on y ajoute dans un vase en fonte peu profond la dissolution très concentrée de 10 parties d'hydrate de potasse, et on évapore à sec en remuant constamment. On introduit le résidu, avant qu'il devienne humide, dans un creuset de fer ou de Hesse, et l'on chauffe au rouge sombre en remuant avec une tige ou une spatule de fer, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau et que la masse soit légèrement rouge. On retire le creuset du feu, on jette la masse dans une capsule en fer, et, après l'avoir réduite en poudre grossière, on la jette par portions dans une capsule en porcelaine, où l'on a porté d'avance à l'ébullition 100 parties d'eau, puis remplaçant l'eau qui part par vaporisation, on continue de faire bouillir, jusqu'à ce que la couleur verte du manganate de potassium (K^2MnO^4) ait pris la teinte violet foncé du permanganate de potassium $2(KMnO^4)$, changement qui est accompagné d'un dépôt d'hydrate de peroxyde de manganèse brun. Si par suite d'un trop grand excès de potasse, malgré la dilution suffisante, la transformation n'est pas suffisamment rapide, on neutralise avec précaution une partie de la potasse en excès avec de l'acide azotique , et la métamorphose se fait immédiatement. Maintenant, on laisse reposer, on décante, on lave le résidu à l'eau distillée, on décante encore et l'on réunit l'eau de lavage avec la solution obtenue en premier lieu ; on laisse encore reposer et l'on

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 361.

verse la solution dans des flacons que l'on tient bouchés, ou bien on évapore encore la solution claire, on laisse cristalliser et l'on se sert des cristaux. Pour l'usage, on conserve la solution de caméléon dans une fiole à jet, que l'on ne débouche pas avant qu'elle soit vide.

La méthode indiquée par *Städeler* [1] pour la préparation du permanganate de potassium fournit un rendement plus grand. On agite dans un grand flacon la masse fondue réduite en poudre avec de l'eau *froide*, que l'on renouvelle trois ou quatre fois; on réunit ensuite toutes les dissolutions, et l'on y fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce que le liquide soit devenu rouge foncé; on évapore, on laisse cristalliser et l'on purifie les cristaux par une nouvelle cristallisation.

Les cristaux doivent être conservés dans un flacon en verre foncé.

Détermination du titre de la solution de caméléon. — Avant d'employer pour les essais le permanganate de potassium ainsi préparé, il faut en fixer la valeur chimique ou le titre, c'est-à-dire déterminer quel volume d'une solution de ce corps est nécessaire pour transformer en peroxyde une quantité déterminée de fer qui se trouve en dissolution sous forme de protoxyde. Cette opération doit être répétée toutes les fois que l'on fait de nouvelles analyses, parce que le permanganate de potassium s'altère, malgré toutes les précautions que l'on prend pour le conserver. Il est convenable de coller sur le flacon qui contient la solution de caméléon une large bande de papier, afin de pouvoir noter à chaque expérience le titre trouvé et la date de la détermination. En un petit nombre de jours le titre ne change que très peu. La décomposition a d'abord lieu rapidement, puis elle se ralentit, et en même temps la valeur chimique de la solution diminue peu à peu. Cependant il n'est pas convenable d'employer des solutions trop concentrées; le mieux est de se servir d'un caméléon dont 25 à 30 centimètres cubes correspondent à 0 gr. 15 de fer métallique, et, pour obtenir un pareil liquide, on dissout 3 grammes de permanganate de potassium cristallisé dans 1 litre d'eau; le titre se trouve alors dans les limites des tables qui seront données ultérieurement.

Le titre du caméléon peut être déterminé de plusieurs manières; voici deux méthodes tout à fait convenables :

[1] *Journal für prackt. Chemie*, t. CIII, p. 107.

Détermination du titre avec le sulfate double de fer et d'ammonium. — Le sulfate double de fer et d'ammonium a été recommandé pour cet usage par ***F. Mohr*** et pour cette raison on le nomme fréquemment sel de ***Mohr***. Il ne s'oxyde ni ne s'effleurit, et la formule $FeSO^4 + (AzH^4)_2 SO^4 + 6H^2O$ représente sa composition. Ce sel contient exactement le septième de son poids de fer métallique.

La détermination du titre s'effectue de la manière suivante : On pèse exactement 1 gramme du sel pulvérisé et desséché (1/7 gr. = 0 gr. 14285 de fer métallique) ; on introduit cette quantité dans un ballon d'un litre à col large et on la dissout dans de l'eau distillée, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique étendu ; la solution doit occuper à peu près le volume de 1/4 de litre. Le sel se dissout facilement et complètement à froid. On remplit ensuite la burette de ***Gay-Lussac*** avec la solution de caméléon à essayer, on lit le niveau du liquide dans l'instrument, on le note, et, lorsque le sel de ***Mohr*** est dissous on fait tomber avec précaution dans la liqueur la solution de caméléon. Dans ce but, on tient la burette de la main droite et le ballon de la main gauche par son col. On incline la burette de façon que la pointe du tube d'écoulement se trouve un peu au-dessus du col du ballon. Après chaque addition de quelques gouttes du réactif, on retire la burette, on imprime au ballon tenu de la main gauche un mouvement de rotation en faisant bien attention à ne pas produire de projection (c'est pourquoi il ne faut pas agiter), ce à quoi l'on arrive facilement avec un peu d'exercice. Au commencement, les gouttes rouges disparaissent très rapidement, mais plus tard avec plus de lenteur, de sorte que, lorsqu'on est arrivé à ce point, il faut ajouter la solution de caméléon avec beaucoup de précaution et à la fin ne la verser que goutte à goutte, et après chaque addition on imprime au ballon un léger mouvement de rotation. Le liquide prend une coloration jaune bien évidente par suite de la suroxydation du fer ; mais la dernière goutte de caméléon ajoutée lui communique une couleur rouge pâle, qu'il ne faut pas dépasser, ce qui n'exige qu'un peu de patience dans l'addition du caméléon. Pour produire sûrement et d'une manière évidente la coloration rouge pâle, on placera le ballon sur une feuille de papier blanc, et l'on regardera de haut en bas par le col du ballon. Dès que la coloration rouge persistante est obtenue, on met la burette de côté, afin de laisser descendre le liquide adhérent

aux parois, et on lit alors le niveau. La différence entre la première et la seconde lecture indique la valeur chimique ou le titre de la solution de caméléon. Si, par exemple, le niveau dans la burette correspondait au début de l'expérience à 2 c. c. 4 et si la réaction terminée il est à 27 c. c. 6, on a employé 27,6 — 2,4 = 25,2 centimètres cubes de solution de caméléon pour suroxyder 1 gramme de sel de *Mohr* ou 0 gr. 14285 de fer sous forme d'oxydule, et les deux nombres :

25 c. c. 2 = 0 gr. 14285 Fe,

représentent le titre de la solution de caméléon essayée.

Préparation du sulfate double de fer et d'ammonium. — On peut aussi se procurer ce sel chez les marchands de produits chimiques; pour le préparer [1], on verse peu à peu 1 partie d'acide sulfurique concentré et pur dans 2 parties d'eau; on pèse ou on mesure deux parties égales de cet acide étendu, et on chauffe l'une avec un léger excès de petites pointes de Paris bien exemptes de rouille, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène; on neutralise l'autre partie de l'acide étendu avec du carbonate d'ammonium, et l'on ajoute encore quelques gouttes d'acide sulfurique étendu. On filtre les deux solutions ainsi obtenues, et on les mélange, puis on évapore un peu, et on laisse cristalliser. On met à égoutter sur un entonnoir les cristaux vert pâle, on les lave avec de l'eau, on les dessèche sur du papier à filtre et on les conserve dans un flacon bouché. La dissolution de ce sel, acidulée avec de l'acide sulfurique, ne doit pas rougir par le sulfocyanure de potassium.

Détermination du titre par le fer métallique. — On pèse exactement environ 0 gr. 2 de fil de clavecin bien frotté avec du papier à l'émeri, on les introduit dans le ballon *a* (fig. 140) avec environ 20 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, quelques grains de bicarbonate de sodium et un peu d'eau, et on ferme le ballon avec un bouchon de liège, dans lequel est fixé un tube de verre deux fois recourbé à angle droit, que l'on fait plonger dans un autre ballon *b*, rempli d'eau distillée bouillie, de façon que les substances qui se trouvent dans le ballon *a* soient séparées de l'air atmosphérique (le vase *b* peut n'avoir pas de bouchon, ou, si l'on en met un, le tube le traverse librement). On chauffe à l'aide

[1] Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition, p. 111.

d'une lampe le ballon *a* contenant le fer et l'acide sulfurique, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout le fer soit dissous, après quoi on éteint la lampe. Par suite du refroidissement et de la condensation des vapeurs à l'intérieur du ballon *a*, l'air extérieur pousse l'eau froide de *b* en *a* par le tube recourbé, de sorte que la solution est étendue et refroidie sans que l'on ait besoin d'ouvrir le vase *a*. On laisse ce dernier se remplir à peu près au tiers avec l'eau froide, de manière à avoir une solution étendue à 300 centimètres cubes. On le place ensuite dans l'eau froide, afin de le refroidir complètement, puis on enlève le bouchon avec le tube de verre, et l'on titre comme il a été dit précédemment.

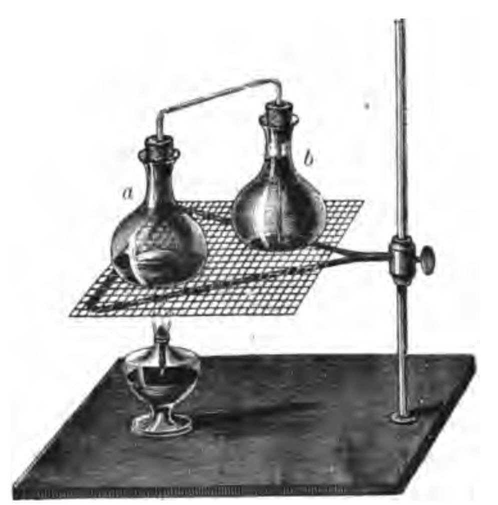


Fig. 140. — Appareil pour la dissolution du fer métallique pour le titrage du caméléon.

La détermination du titre du caméléon par le sulfate double offre cet avantage que l'on n'a besoin ni de monter un appareil, ni de faire bouillir, ni de refroidir, et en outre il n'y a pas de correction à effectuer. Dans la méthode par le fer métallique, il faut multiplier par 0,997 la quantité de fil de fer pesée, afin de savoir combien on a dissous de fer pur, car le fil de clavecin renferme 0,3 0/0 de carbone.

Mais la deuxième méthode a sur la première l'avantage d'être directe; car si l'on a employé un sel double impur, qui à la place d'une partie de protoxyde de fer contient des bases isomorphes de ce dernier, comme la magnésie, la chaux, le protoxyde de manganèse, etc., ou si le sel renferme du peroxyde de fer, on obtient pour la solution de caméléon un titre inexact, un titre trop haut, parce qu'un sel impur ne contient pas la quantité de protoxyde de fer qui correspond à sa composition chimique; on commet aussi une erreur si le sel a été pesé humide, parce que la teneur en eau est comptée comme du sulfate double. Dans ces cas, la quantité de solution de caméléon employée

ne correspond pas à la proportion de fer métallique que l'on suppose.

Pratique de l'essai. — On pèse exactement 0 gr. 50 du minerai réduit en poudre aussi fine que possible dans un mortier d'agate et desséché à 100°; on introduit la poudre, à l'aide d'un petit entonnoir, dans un ballon de 1/4 de litre environ, et l'on verse par l'entonnoir de l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'entraîner les particules de poudre restées adhérentes aux parois internes de l'entonnoir; ce dernier, dont le bec est coupé obliquement, afin que les vapeurs condensées pendant la digestion retombent facilement, est laissé sur le ballon, qui est ainsi imparfaitement fermé. On fait digérer au bain de sable ou sur une lampe, jusqu'à ce que le minerai soit complètement décomposé ou que le résidu, c'est-à-dire la partie insoluble, s'il n'est pas devenu blanc, ne change plus de couleur; une heure suffit ordinairement pour cette opération. Lorsqu'on a à essayer du fer des houillères, il faut filtrer la solution du minerai, afin de la séparer du résidu insoluble, et bien laver celui-ci.

Comme on doit avoir le fer de la solution sous forme d'oxydule, on réduit, au moyen d'une addition de zinc granulé, le peroxyde de fer formé pendant la dissolution et celui qui se trouvait tel quel dans le minerai. Le zinc employé doit être exempt de fer; si l'on n'a pas un pareil zinc à sa disposition, il faut déterminer sa teneur en fer également par le procédé de *Margueritte* et connaître la quantité de zinc ajouté, afin de savoir combien on a introduit dans la solution de fer étranger n'appartenant pas au minerai, et retrancher ensuite cette quantité. Maintenant on chauffe la solution du minerai à l'ébullition et l'on y ajoute, non pas en une seule fois, mais par portions, la quantité de zinc pesée, afin que la réaction, un peu vive en commençant (dégagement d'hydrogène), n'occasionne pas de pertes par projection. A mesure que la décomposition s'avance, le liquide, d'abord rouge jaune ou jaune, devient de plus en plus pâle et enfin incolore, et cette décoloration indique que la réduction du peroxyde de fer en protoxyde est achevée. Pour s'assurer que la réduction est complète, on humecte l'extrémité d'une baguette de verre avec la solution du minerai, et on la met en contact avec une goutte de solution de sulfocyanure de potassium; il ne doit pas se produire de coloration rouge.

Le zinc ajouté doit être complètement dissous; s'il n'en est pas

ainsi après la réduction complète, il faut laisser digérer jusqu'à ce que tout soit dissous. Il n'est pas convenable, même en procédant avec précaution, de décanter la solution pour en séparer le zinc non dissous, parce que le liquide peut facilement entraîner des parcelles du métal, qui nuisent au titrage et en outre parce que, lors de la dessiccation et de la pesée de ces parcelles, on n'obtient plus le poids exact, celles-ci étant oxydées à la surface. On pèse le zinc qui a pu ne pas être employé, et l'on retranche son poids de la quantité pesée primitivement. Déplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique exige beaucoup de temps et de précaution, et il est beaucoup plus commode de titrer dans la solution chlorhydrique, en tenant compte des causes d'erreur indiquées précédemment.

Pendant la digestion, on a rempli la burette et noté le niveau du caméléon; la solution et la réduction achevées, on étend un peu le liquide en versant de l'eau par l'entonnoir placé sur le ballon, et on lave ainsi celui-là; la solution étendue est ensuite versée dans un ballon jaugé d'un quart de litre; on lave deux fois avec de l'eau le ballon dans lequel on fait la dissolution, on ajoute l'eau de lavage à la dissolution, et avec de l'eau distillée on remplit exactement le ballon jaugé jusqu'à la marque, ce qu'il est convenable de faire en projetant l'eau à l'aide d'une fiole à jet sur le col du ballon, de façon que le liquide coule le long de la paroi interne du col sans produire de mousse. A la fin, on n'ajoute l'eau que goutte à goutte en prenant les gouttes avec une grosse baguette de verre et les faisant couler le long de la paroi interne du col du ballon. Afin de bien mélanger le liquide, on verse le contenu du ballon dans un gobelet de verre, mais on ne lave pas celui-là, et dans le gobelet on agite bien la solution avec une baguette de verre. Avec une pipette on prend 50 centimètres cubes du liquide du gobelet et on les fait couler dans un grand ballon contenant un peu d'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique étendu. La présence de l'acide sulfurique permet de reconnaître avec netteté la couleur rouge de la réaction finale, tandis que la solution chlorhydrique, non additionnée d'acide sulfurique, ne se colore qu'en rouge brun; quelques gouttes d'acide sulfurique suffisent pour produire le sulfate de fer.

Maintenant on titre, on note le niveau dans la burette, et l'on connaît ainsi le nombre de centimètres cubes de caméléon em-

ployés ; avec la pipette, on mesure de nouveau 50 centimètres cubes de la solution du minerai, on les ajoute dans le ballon à la solution déjà titrée, on titre de nouveau, et l'on répète cette opération une troisième et une quatrième fois. Les quantités de caméléon employées à chaque titrage sont de plus en plus petites, et, si l'opération a été conduite avec soin, les quantités employées pour les troisième et le quatrième titrages sont ordinairement égales ; avec des minerais pauvres, par conséquent avec une solution d'une faible teneur en fer, la seconde expérience concorde fréquemment avec la troisième.

Les deux derniers résultats sont notés comme exacts, et la teneur en fer du minerai est calculée de la manière suivante :

Le titre du caméléon est, par exemple, 28 c. c. 5 = 0 gr. 14285 Fe ; 1 gramme du zinc employé pour la réduction contient 0 gr. 00155 Fe, et l'on a employé pour la réduction 4 gr. 5 de zinc avec une teneur en fer de $0,00155 \times 4,5 = 0$ gr. 00697.

Enfin, on a pesé 1/2 gramme de minerai, et dans les quatre titrages successifs on a employé 9,0, 8,7, 8,5 et 8,5 centimètres cubes de caméléon.

Dans 50 centimètres cubes de solution du minerai, il y a :

$$28,5 : 0,14285 = 8,5 : x,$$
$$x = 0,0426 \text{ de fer;}$$

par conséquent, 1/4 de litre = 250 c. c. contient $5 \times 0,0426 =$ 0gr,21300 de fer,
dont il faut retrancher la teneur en fer du zinc............ 0 ,00697

et il reste pour la teneur en fer de 1/2 gramme du minerai.. 0gr,20603 de fer,

ce qui fait :

$$0,20603 \times 200 = 42,20 \text{ p. } 100.$$

Comme on l'a dit précédemment, le déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique après la désagrégation du minerai exige beaucoup de temps, et cette opération doit être effectuée au bain-marie, mais le titrage avec le caméléon en solution chlorhydrique n'est exact que s'il est effectué comme il est indiqué plus haut, et par suite il demande aussi beaucoup de temps, et, si l'on ne procède pas ainsi, on commet des erreurs qui peuvent aller jusqu'à 2 0/0.

Mais beaucoup de minerais qui sont désagrégés complètement par l'acide chlorhydrique ne peuvent pas être aussi complètement

dissous par l'acide sulfurique, et, afin de pouvoir effectuer le titrage en solution sulfurique, on se sert d'une modification de cette méthode, dont la mise en pratique demande toutefois beaucoup de temps; on réduit préalablement en fer métallique le peroxyde de fer contenu dans le minerai, on dissout le métal dans l'acide sulfurique à l'abri du contact de l'air, et l'on titre la dissolution avec le caméléon; à cet effet, on pèse dans une nacelle de platine ou de porcelaine plusieurs échantillons (3 ou 4) du minerai de 0 gr. 2 ou 0 gr. 3 tout au plus, et on les introduit dans un tube en porcelaine, que l'on chauffe au rouge et dans lequel on fait passer pendant trois heures au moins un courant d'hydrogène sec; on laisse refroidir dans le courant gazeux, on vide le contenu de chaque nacelle dans autant de ballons contenant de l'acide sulfurique chaud étendu, et l'on désagrège dans une atmosphère d'acide carbonique ou dans un courant de gaz hydrogène; on laisse ensuite refroidir et l'on titre.

Avec plusieurs minerais, la mine des marais et les fers hydroxydés notamment, le fer réduit par l'hydrogène ne se dissout que difficilement et parfois même pas du tout dans l'acide sulfurique étendu; cependant, si avant la réduction on dirige sur la substance chauffée un courant d'oxygène ou d'air atmosphérique, la dissolution du fer réduit se fait ensuite très facilement [1].

Suivant *T.-M. Brown* [2], le zinc métallique sous forme de poudre est aussi tout à fait convenable pour réduction du fer par voie sèche. Pour l'obtenir, on chauffe le zinc à 210°, température à laquelle il devient très cassant; on le pulvérise ensuite dans un mortier, on passe la poudre sur un tamis, puis à travers une toile fine.

Pour réduire le fer par voie sèche, on mélange 0 gr. 3 du minerai pulvérisé avec dix fois son poids de poudre de zinc aussi fine que possible, on introduit le mélange dans un creuset de porcelaine, et on couvre avec un poids égal de poudre de zinc. On expose au rouge sombre le creuset non couvert pendant dix minutes, on le laisse refroidir, puis on l'introduit avec son contenu dans un ballon, on verse par-dessus de l'acide sulfurique étendu chaud et l'on chauffe rapidement. Le zinc et le fer réduit se dissolvent en quelques minutes; on laisse refroidir le ballon bien bouché, et l'on titre le fer directement avec le caméléon.

[1] *Iron*, 1878, p. 683; *Berggeist*, 1877, n° 94.
[2] *Ibid.*, 1878, p. 361.

Afin d'empêcher le liquide de prendre une couleur foncée, par suite de l'action décomposante de l'acide carbonique provenant des gaz de la combustion, on met sur le mélange une couche épaisse de poudre de zinc ou de borax ; ce dernier fond et forme une couverture, qui préserve le mélange sous-jacent contre l'action des gaz de la combustion.

Les minerais qui contiennent des substances organiques doivent être grillés avant le traitement par la poudre de zinc, comme cela doit avoir lieu pour tous les essais d'après le procédé *Margueritte*. Un pareil peroxyde de fer fortement grillé sera facilement décomposé par la poudre de zinc, comme on l'a dit précédemment, tandis qu'il est très difficilement soluble dans les acides; d'après *Classen*, on peut facilement le faire entrer en dissolution en le réduisant en poudre fine dans un mortier d'agate et le faisant bouillir pendant longtemps avec une lessive de potasse étendue, jusqu'à ce que l'oxyde dense soit transformé en hydroxyde floconneux. Après décantation de la lessive de potasse, on chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré, et le peroxyde de fer se dissout alors facilement et complètement. Mais, d'après mes propres expériences, cette réduction du peroxyde de fer au moyen du zinc par voie sèche est toujours incomplète; aussi ne doit-elle pas être employée lorsqu'il s'agit de déterminations exactes.

Dosage du protoxyde de fer à côté du peroxyde. — Il n'est jamais suffisant d'avoir seulement déterminé la teneur totale en fer du minerai ; cela permet tout au plus de fixer la valeur de ce dernier, et encore on n'obtient qu'une donnée approximative, si l'on ne connaît pas la nature et la quantité des autres éléments du minerai ; avec une même teneur en fer, les minerais calcaires, argileux et quartzeux n'ont pas la même valeur. La méthode de *Margueritte* permet aussi de déterminer les deux degrés d'oxydation du fer contenus dans le minerai.

On procède pour cela de la manière suivante : On pèse un deuxième échantillon de un demi-gramme du minerai réduit en poudre fine, on l'introduit dans un ballon, on y ajoute quelques grains de bicarbonate de sodium et l'on monte l'appareil représenté par la figure 140 (p. 211). Maintenant on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on bouche rapidement le ballon ; l'acide carbonique qui se dégage du bicarbonate de sodium expulse l'air atmosphérique contenu dans le ballon, de sorte que, pendant la disso-

lution, le fer renfermé dans le minerai sous forme d'oxydule est préservé de l'oxydation ; l'acide est à son tour expulsé par les vapeurs chlorhydriques, et la dissolution s'achève dans cette atmosphère. On fait dissoudre comme il a été dit à propos de la détermination par le fer, on laisse le ballon se remplir un peu d'eau, et l'on titre en procédant comme il a été indiqué pour la détermination de la teneur totale en fer; comme cette fois on n'a pas réduit par le zinc, le permanganate de potassium n'agit que sur le protoxyde de fer préexistant dans le minerai, et on ne peut par suite déterminer que la proportion du fer qui se trouvait dans le minerai sous forme d'oxydule et qui est entrée en dissolution sous cette forme.

En essayant le même minerai comme précédemment et lors de la détermination du protoxyde de fer effectuée dans les mêmes circonstances avec 50 centimètres cubes de solution, on a employé, par exemple, dans plusieurs expériences successives 3,2, 2,9, 2,7 et 2,7 centimètres cubes de solution.

Dans 50 centimètres cubes de solution du minerai, il y a par conséquent :

$$28,5 : 0,14285 = 2,7 : x,$$

d'où

$$x = 0 \text{ gr}, 01353 \text{ de fer},$$

et par suite 1/4 de litre = 250 centimètres cubes de solution de minerai contient 5 × 0,01353 = 0 gr. 06765 de fer sous forme de protoxyde.

On a trouvé comme teneur totale en fer	0gr,20603
Le fer sous forme de protoxyde s'élève à	0 ,06765
Par suite, le fer sous forme de peroxyde contenu dans un 1/2 gr. du minerai essayé est égal à	0gr,13838

ce qui représente :

$$0,06765 \times 200 = 13,530 \text{ p. } 100 \text{ de fer sous forme de protoxyde},$$

et

$$0,13838 \times 200 = 27,676 \text{ p. } 100 \text{ de fer sous forme de peroxyde}.$$

Si maintenant on cherche combien le minerai essayé contient de ces oxydes, on trouve :

$$56 : 72 = 13,530 : x,$$
$$x = 17,395 \text{ de protoxyde de fer},$$

et

$$112 : 160 = 27{,}676 : y,$$
$$y = 39{,}537 \text{ de peroxyde de fer.}$$

Si, dans l'essai des minerais de fer, on opère sans tenir compte des causes d'erreur signalées par *Lenssen-Löwenthal*, l'erreur dans la détermination du fer peut s'élever à plus de 1 pour 100, et avec des minerais riches elle peut même dépasser 2 pour 100. Les différences qui se produisent entre les différents titrages dépendent de la valeur chimique du caméléon, et elles varient, en moyenne, entre 0,2 et 0,4 centimètre cube.

Depuis que l'on a fait connaître les causes d'erreur auxquelles est sujet le *procédé de Margueritte*, on n'a plus autant de confiance dans cette méthode, et l'on préfère les procédés de dosage dans lesquels le fer est déterminé sous forme de peroxyde. Mais, pour les recherches effectuées dans les laboratoires des mines et des usines, le procédé proposé par *Frésénius* et que nous venons de décrire donne des résultats très concordants et très exacts, et la méthode de *Margueritte* ainsi modifiée ne peut être recommandée que pour la pratique.

Si l'on a un grand nombre d'essais volumétriques à faire en même temps, on peut se servir avec avantage de la méthode indiquée par *Stévart* [1] pour exécuter ces essais et calculer les résultats. On procède de la manière suivante :

On pèse les unes après les autres des quantités de 0 gr. 50 des substances à essayer et de celle qui sert pour la détermination du titre, on fait dissoudre, et l'on titre tous les échantillons jusqu'à apparition de la réaction finale.

Si P représente les quantités pesées de la substance à essayer, n, n', n'', etc., les centimètres cubes de réactif employés pour le titrage, a la quantité de réactif, en centimètres cubes, employée pour le poids P du corps (du sel de *Mohr* par exemple) au moyen duquel le titre est déterminé et x, y, z, etc. les teneurs centésimales cherchées (la teneur en fer correspondant à $\frac{P}{7}$, si la détermination du titre est faite avec le sel de *Mohr*), on a les proportions suivantes :

$$a : \frac{P}{7} = n : \frac{P \times x}{100} = n' : \frac{P \times y}{100} = n'' : \frac{P \times z}{100}, \text{ etc.,}$$

[1] *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1864, n° 43.

d'où :

$$x = \frac{100 \times n}{7 \times a},$$
$$y = \frac{100 \times n'}{7 \times a},$$
$$z = \frac{100 \times n''}{7 \times a}, \text{ etc.}$$

On a, par exemple, essayé trois minerais différents α, β et γ, et pris pour l'essai 1/2 gramme de chacun d'eux et autant de sel de *Mohr;* on a employé jusqu'à l'apparition de la coloration rouge persistante, pour α 30 centimètres cubes de caméléon, pour β 40 centimètres cubes, pour γ 50 centimètres cubes, et pour le sel de *Mohr* 15 centimètres cubes ; on a alors, d'après ce qui précède :

Pour le minerai α... $15 : \frac{P}{7} = 30 : \frac{P \times x}{100}$

» β... $15 : \frac{P}{7} = 40 : \frac{P \times y}{100}$

» γ... $15 : \frac{P}{7} = 50 : \frac{P \times z}{100}$

d'où l'on déduit :

$x = \frac{100 \times 30}{7 \times 15} = 28{,}5$ p. 100 de fer dans le minerai α,

$y = \frac{100 \times 40}{7 \times 15} = 38{,}0$ » β,

$z = \frac{100 \times 50}{7 \times 15} = 47{,}6$ » γ.

Cette méthode de calcul est applicable à tous les essais volumétriques ; je l'ai mentionnée ici, parce que, tout en employant le procédé de *Margueritte* modifié, elle a également besoin de subir une petite modification, qui est aussi nécessaire toutes les fois que l'on ne prend pour les titrages qu'une partie aliquote de la solution du minerai.

Lors du titrage du corps qui sert pour la fixation du titre, on obtient immédiatement pour a, quel que soit ce corps, la valeur véritable, parce qu'ici il n'est pas nécessaire d'effectuer plusieurs expériences successives avec des quantités égales et déterminées de solution ; mais les centimètres cubes de réactif employés pour chaque quantité de 50 centimètres cubes de solution de minerai, c'est-à-dire n, n', n'', etc., ne se rapportent qu'à ces volumes de

liquide, et il faut par suite multiplier immédiatement par 5 les nombres obtenus, pour trouver les véritables valeurs pour n, n', n'', etc., ou, dans le calcul de la teneur centésimale, introduire le nombre 5 parmi les numérateurs, en admettant que le volume de la solution du minerai soit de 1/4 de litre, ce qui dans tous les cas est une quantité convenable. Si donc dans un essai par le procédé de *Margueritte* on a employé, par exemple, 9 centimètres cubes et 9 centimètres cubes de caméléon pour la troisième et la quatrième expérience, effectuées toutes les deux avec 50 centimètres cubes dans les mêmes conditions, on devra poser la proportion :

$$a : \frac{P}{7} = 9 \times 5 : \frac{P \times z}{100},$$

d'où

$$z = \frac{100 \times 45}{7 \times a};$$

ou bien on laisse :

$$a : \frac{P}{7} = 9 : \frac{P \times z}{100},$$

et l'on pose alors :

$$z = \frac{100 \times 9 \times 5}{7 \times a},$$

et l'on fait cette correction dans toutes les équations suivantes ; si comme précédemment $a = 15$, on trouve $z = 42{,}7$ pour 100.

Les *fers spathiques* et les *sphérosidérites* peuvent être immédiatement désagrégés dans l'acide sulfurique, et alors l'essai est effectué de la même manière qu'une détermination de protoxyde de fer ; les *silicates de fer* et les scories doivent avant leur dissolution être désagrégés par la chaux sodée. Mais il vaut mieux employer pour la désagrégation l'acide fluorhydrique, en opérant d'après l'une des méthodes suivantes.

Dosage du fer et des deux degrés d'oxydation de ce métal dans les silicates. — Suivant *Cooke* [1], on introduit dans un creuset de platine 0 gr. 5 à 1 gramme du silicate ferrugineux réduit en poudre extrêmement fine, et on verse par-dessus un mélange d'acide sulfurique

[1] *Zeitschrift für anal. Chemie*, 1868, p. 98 ; *Bulletin de la Société chimique*, t. X, p. 245.

étendu (poids spécifique 1,5) et d'acide fluorhydrique, en ne prenant de ce dernier que la quantité juste suffisante pour produire la dissolution, quantité que l'on a déterminée par une expérience préalable; on agite avec une spatule en platine, on met le creuset sur un bain-marie, on pose par-dessus un entonnoir de verre, on fait passer un courant d'acide carbonique au-dessus du creuset sous l'entonnoir, et l'on chauffe. Dès que l'eau du bain-marie est en ébullition, on supprime le courant d'acide carbonique, parce que l'espace limité par l'entonnoir s'est rempli de vapeur d'eau et en reste rempli tant que le liquide est maintenu en ébullition. Quand la masse s'agglomère au fond du creuset, ce qui n'est pas rare lorsqu'il se forme de grandes quantités de sulfates insolubles, on éteint la lampe, on fait de nouveau passer le courant d'acide carbonique, on agite avec un gros fil de platine qu'on engage dans le col de l'entonnoir et qu'on retire ensuite avec précaution, puis on chauffe comme précédemment. La décomposition terminée, on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique, on vide le contenu du creuset dans un gobelet de verre, on étend à environ 1/2 litre et l'on titre le protoxyde de fer avec le caméléon.

Par une deuxième expérience, on détermine comme à l'ordinaire la teneur totale en fer, et la différence des deux résultats fait connaître la teneur en peroxyde de fer. Les acides employés doivent être exempts de substances réductrices ou oxydantes; c'est pourquoi il faut avoir soin de rectifier plusieurs fois, avant de s'en servir, l'acide fluorhydrique du commerce.

Wilbur et *Whittlesey* [1] procèdent d'une manière analogue pour le dosage du protoxyde de fer dans les silicates, mais ils n'emploient pas l'acide fluorhydrique directement, ils le font dégager pendant la désagrégation, en ajoutant au minerai du spath-fluor ou de la cryolithe et de l'acide chlorhydrique.

Dans un creuset en platine, on mélange bien à l'aide d'une baguette de verre une quantité pesée, 0 gr. 5 à 1 gramme, du silicate réduit en poudre fine avec le même poids ou un peu plus de poudre de spath-fluor ou de cryolithe exempts de fer, on nettoie la baguette de verre en la frottant sur une autre portion de poudre de spath-fluor, on ajoute cette poudre dans le creuset, et l'on arrose avec une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour bien humecter

[1] *Chemical News*, t. XXII, p. 2; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 93.

la poudre et remplir le creuset à peu près aux deux tiers avec le liquide. On couvre ensuite le creuset, et, en y faisant arriver un courant d'acide carbonique, on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète du fer; après quoi on verse le contenu du creuset dans un gobelet de verre et on titre avec le caméléon.

Pour maintenir le creuset plein d'acide carbonique, on le couvre avec un morceau de tôle percé de deux trous; l'un sert pour placer le tube adducteur du gaz, l'autre pour la sortie des vapeurs acides.

On trouve également le peroxyde de fer en déterminant la teneur totale en fer et faisant la différence entre les deux résultats.

Leeds [1] a indiqué un procédé analogue; il se sert pour la production de l'acide fluorhydrique d'une cornue en plomb dans laquelle est suspendue une capsule contenant le minéral à analyser. Cette méthode et la précédente offrent cet avantage qu'on n'a pas besoin de préparer préalablement de l'acide fluorhydrique pur et concentré, on n'en produit au moment même de l'expérience que la quantité nécessaire, et la dernière méthode a encore cet autre avantage que le mélange du silicate avec le dissolvant n'est pas d'abord fait au contact de l'air et ensuite porté dans une atmosphère non oxydante; la dissolution complète de la matière soumise à l'essai et la préparation du dissolvant ont au contraire lieu tout à fait à l'abri de l'air.

G. Bong [2] recommande de fondre les silicates avec trois fois leur poids de minium, ce que l'on peut faire dans un creuset de platine en l'absence de matières organiques. La masse fondue est dissoute dans l'acide azotique, évaporée à sec, reprise par l'eau et quelques gouttes d'acide azotique, et la silice séparée par le filtre. L'oxyde de plomb est ensuite précipité par l'acide sulfurique; on retrouve alors dans la liqueur, après filtration, tous les éléments du silicate, à l'exception de la silice déjà éliminée.

Lorsqu'il s'agit de déterminer simplement la *teneur totale en fer*, on désagrège dans un creuset de platine avec quatre parties de fluorure d'ammonium, on chauffe ensuite en ajoutant de l'acide sulfurique, jusqu'à cessation de toute ébullition, puis au bain de sable, jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser; on laisse refroidir, on ajoute de l'eau, jusqu'à ce que tout soit dissous,

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVI, p. 323.
[2] *Bulletin de la Société chimique*, 1878, t. XXIX, p. 50.

même le sulfate de calcium; on réduit par le zinc, et l'on titre avec le caméléon [1].

Il faut en général dans l'analyse par voie humide prendre de la substance à essayer une quantité beaucoup plus petite que celle qui est nécessaire pour un essai par voie sèche, sans cependant nuire à l'exactitude du résultat, qui souvent même est plus grande; et avec la méthode volumétrique on peut opérer sur des quantités encore plus petites qu'avec la méthode pondérale, et, si pour la première méthode on pèse une quantité relativement plus grande, on ne titre en une seule fois toute la solution de la substance que dans des cas très rares, car on ne prend ordinairement pour l'essai qu'une partie aliquote de la solution, et cela pour les raisons suivantes ;

1° Si l'on vient à commettre une erreur dans le titrage, on peut immédiatement répéter l'essai, sans avoir la peine de recommencer les opérations préliminaires.

2° Il est toujours convenable de contrôler les résultats du premier essai par un second, ce qui n'exige que peu de temps.

3° Enfin, on use moins de dissolvants et de réactifs.

A côté de ces avantages, il y a cependant un inconvénient : le calcul de la teneur centésimale est plus compliqué, et celui qui a à exécuter dans le même jour un grand nombre d'essais et à en calculer les résultats sait par expérience combien il est facile de commettre une erreur dans le calcul ; mais le plus souvent l'erreur n'est mise en évidence que par le résultat final, et l'on est alors obligé de refaire tout le calcul.

Pour cette raison, il est extrêmement commode d'avoir à sa disposition des tables à l'aide desquelles on puisse trouver immédiatement ou par une simple addition les richesses centésimales cherchées; je vais donc donner ici, à propos de la méthode de *Margueritte* et plus tard pour d'autres méthodes, des tables de ce genre, qu'avec le temps j'ai dressées pour faciliter mes propres travaux et qui m'ont toujours rendu de grands services.

La manière de se servir de ces tables est très simple. Dans la colonne de gauche est notée la valeur chimique du caméléon de 25 à 30 centimètres cubes pour 1 gramme de sulfate double d'ammonium et de fer. En tête des colonnes de droite sont indiquées les

[1] *Berg-und Hüttenmann. Zeitung*, 1872, p. 113.

quantités de caméléon employées pour 50 centimètres cubes de la solution de fer essayés d'après le procédé de ***Margueritte***, modifié par ***Frésénius;*** il suffit de chercher au point de croisement des deux nombres représentant la valeur du caméléon et les centimètres cubes employés pour l'essai, pour trouver dans la table A la teneur centésimale en fer, dans la table B la teneur en protoxyde de fer et dans la table C la teneur en peroxyde de fer. Pour les dixièmes de centimètre cube de permanganate de potassium employés lors du titrage, il suffit dans le nombre trouvé de déplacer la virgule d'un rang vers la gauche et d'ajouter le nombre ainsi divisé par dix au nombre trouvé pour les centimètres cubes entiers.

En titrant 50 centimètres cubes de solution de fer, on a, par exemple, noté comme dernier résultat exact 7 c. c. 3, et le titre du caméléon est 26,8 c. c. = 1 gramme de sel de ***Mohr***.

On trouve, dans la *table* A, au point de croisement de 26,8, colonne de gauche, avec 7, colonnes de droite................	37,31 p. 100
On trouve en outre au point de croisement des deux colonnes 26,8 et 3 : 16,01, qui divisé par dix donne....................	1,60
Ce qui fait un total de.......	38,91 p. 100

de *fer métallique.*

De la même manière, on trouve dans la *table* B pour 7 c. c. de solution de caméléon..	47,95 p. 100
et pour 0,3..	2,05
Soit un total de.............	50,00 p. 100

de *protoxyde de fer.*

Enfin, dans la *table* C, on trouve pour 7 c. c. de caméléon..	53,29 p. 100
et pour 0,3..	2,28
Soit un total de.............	55,57 p. 100

de *peroxyde de fer.*

D'après la proportion :

$$56 : 72 = 38,91 : x,$$

38,91 de fer correspondent exactement à 50,01 de protoxyde de fer, et d'après cette autre proportion :

$$112 : 160 = 38,91 : y,$$

38,91 de fer correspondent exactement à 55,58 de peroxyde de fer, de sorte qu'on ne trouve de différences que dans les deuxièmes décimales, et ces différences sont tout à fait insignifiantes.

Mais si l'on s'est servi, pour la réduction, d'un zinc contenant du

fer, il faut préalablement déterminer sa teneur en fer et celle de la quantité de zinc employée, afin de pouvoir corriger les nombres trouvés dans les tables en en retranchant la portion de fer introduite par le zinc ; on a, par exemple, réduit avec 3 grammes d'un zinc dont la teneur en fer a été trouvée égale à 0,0019 pour 1 gramme, et on a pris pour l'essai 1/2 gramme de minerai de fer.

3 grammes de zinc contiennent $0{,}0019 \times 3 = 0{,}0057$ de fer, qui ont été déterminés avec celui du minerai ; comme dans la table on trouve immédiatement la teneur centésimale, c'est-à-dire le produit obtenu avec le facteur 200, il faut aussi en retrancher $0{,}0057 \times 200 = 1{,}14$ pour 100 de fer, et le reste représente le fer réellement contenu dans la substance essayée.

TABLE A.

TITRE DE LA SOLUTION DE CAMÉLÉON : 1gr de sel de Mohr = 0gr 14285 Fe = centimètres cubes.	QUANTITÉ POUR 100 de *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de caméléon employés pour 50 c. c. de la solution du minerai (1/2 gr. de minerai = 250 cent. cubes de solution).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,0	5,71	11,42	17,13	22,84	28,56	34,27	39,98	45,69	51,40	57,12
25,1	69	38	07	76	45	14	83	52	21	56,91
25,2	66	32	16,98	64	30	33,96	62	28	50,94	69
25,3	64	28	92	56	20	84	48	12	76	46
25,4	62	24	86	48	10	72	34	44,96	58	25
25,5	60	20	80	40	00	60	20	80	40	01
25,6	58	16	74	32	27,90	48	06	64	22	55,80
25,7	55	11	71	28	85	42	38,99	45	13	57
25,8	53	07	61	14	68	22	75	29	49,83	37
25,9	51	03	54	06	57	09	60	12	63	15
26,0	49	10,98	48	21,97	47	32,96	45	43,95	44	54,94
26,1	47	94	42	89	36	83	31	78	25	73
26,2	45	90	35	80	25	71	16	61	06	52
26,3	43	86	29	72	15	58	01	44	48,87	31
26,4	41	82	23	64	05	46	37,87	28	69	11
26,5	39	78	17	56	26,95	34	73	12	51	53,90
26,6	37	74	13	48	85	22	59	42,96	33	70
26,7	35	70	07	40	75	10	45	80	15	50
26,8	33	66	01	32	65	31,98	31	64	47,97	30
26,9	31	62	15,95	24	55	86	17	48	79	10
27,0	29	58	87	16	45	74	03	32	61	52,90
27,1	27	54	81	08	35	62	36,89	16	43	71
27,2	25	50	75	00	25	50	75	00	25	51
27,3	23	46	69	20,92	15	38	61	41,84	07	31
27,4	21	42	63	85	06	27	49	70	46,91	13

TABLE A (*suite*).

TITRE DE LA SOLUTION DE CAMÉLÉON : 1gr de sel de Mohr = 0gr 14285 Fe = centim. cubes.	QUANTITÉ POUR 100 de *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de caméléon employés pour 50 c. c. de la solution du minerai (1/2 gr. de minerai = 250 cent. cubes de solution).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,5	5,19	10,38	15,58	20,77	25,96	31,15	36,35	41,54	46,73	51,93
27,6	17	34	51	69	86	03	21	38	55	72
27,7	15	31	46	62	78	30,93	09	24	40	56
27,8	13	27	41	55	69	82	35,96	10	24	38
27,9	12	24	36	48	60	72	84	40,96	08	20
28,0	10	20	30	40	50	60	70	80	45,90	01
28,1	08	16	24	33	41	49	58	66	74	50,83
28,2	06	13	19	26	33	39	45	52	58	65
28,3	04	09	14	18	23	28	33	37	39	47
28,4	02	05	08	11	14	17	19	23	26	29
28,5	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
28,6	4,98	9,97	14,95	19,94	24,93	29,91	34,92	39,88	44,87	49,86
28,7	97	95	92	90	87	85	82	80	77	75
28,8	95	91	87	83	79	74	70	66	62	58
28,9	94	88	82	76	70	64	58	52	46	41
29,0	92	85	77	70	62	55	47	40	32	25
29,1	90	81	72	62	53	44	34	25	16	07
29,2	89	78	67	56	45	34	23	12	00	48,90
29,3	87	74	61	49	36	23	11	38,98	43,85	73
29,4	85	70	55	40	25	10	33,95	80	65	50
29,5	84	68	52	36	21	05	89	73	57	42
29,6	82	64	47	29	12	28,94	76	59	41	24
29,7	80	61	42	23	04	84	65	46	27	08
29,8	79	58	37	16	23,95	74	53	32	11	47,91
29,9	77	55	32	10	87	65	42	20	42,97	75
30,0	76	52	28	04	80	56	32	08	84	60

TABLE B.

TITRE DE LA SOLUTION DE CAMÉLÉON : 1gr de sel de Mohr = 0gr,14285 Fe = centim. cubes.	QUANTITÉ POUR 100 de *protoxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution de caméléon employés pour 50 c. c. de la solution du minerai (1/2 gr. de minerai = 250 cent. cubes de solution).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,0	7,34	14,68	22,03	29,37	36,72	44,06	51,40	58,75	66,09	73,44
25,1	31	63	21,95	26	58	43,90	21	53	65,85	17
25,2	27	55	83	10	38	66	50,93	21	49	72,77
25,3	25	50	75	00	25	50	75	00	25	51
25,4	22	45	67	28,90	12	35	57	57,80	02	25
25,5	20	40	60	80	00	20	40	60	64,80	00
25,6	17	34	52	69	35,87	00	21	39	56	71,74
25,7	13	27	41	57	69	42,82	49,96	10	24	38
25,8	11	22	33	44	55	66	77	56,8	63,99	10
25,9	08	16	25	33	42	50	58	67	5	70,84
26,0	05	11	17	23	29	34	40	46	52	58
26,1	03	06	09	12	16	19	22	25	28	32
26,2	00	01	02	02	03	04	04	05	06	07
26,3	6,97	13,94	20,91	27,88	34,85	41,82	48,79	55,76	62,73	69,71
26,4	95	91	86	82	77	73	68	64	59	55
26,5	93	86	79	72	65	58	51	44	37	30
26,6	89	78	67	56	46	35	24	13	02	68,92
26,7	87	75	63	51	39	26	14	02	61,90	78
26,8	85	70	55	40	25	10	47,95	54,80	65	50
26,9	82	65	47	30	12	40,95	77	60	42	25
27,0	80	60	40	20	00	80	60	40	20	01
27,1	77	55	32	10	33,87	65	42	20	60,97	67,75
27,2	75	50	25	00	75	50	25	00	75	50
27,3	72	44	17	26,89	62	34	06	53,79	51	24
27,4	69	39	08	78	48	17	46,87	56	26	66,96

TABLE B (*suite*).

TITRE DE LA SOLUTION DE CAMÉLÉON : 1gr de sel de Mohr = 0gr 14285 Fe = centim. cubes.	QUANTITÉ POUR 100 de *protoxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution de caméléon employés pour 50 c. c. de la solution du minerai (1/2 gr. de minerai = 250 cent. cubes de solution).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,5	6,67	13,34	20,01	26,68	33,36	40,03	46,70	53,37	60,04	66,72
27,6	64	29	19,94	58	23	39,88	52	17	59,82	47
27,7	62	24	86	48	10	72	34	52,96	58	21
27,8	59	19	78	38	32,97	57	16	76	35	65,95
27,9	58	16	74	32	91	49	07	65	23	82
28,0	55	11	67	22	78	34	45,89	45	01	57
28,1	53	06	59	12	65	18	71	24	58,77	31
28,2	50	00	51	02	52	03	53	04	54	05
28,3	48	12,96	44	25,92	40	38,88	36	51,84	32	64,80
28,4	45	90	35	81	26	71	17	62	07	53
28,5	42	85	28	71	14	56	44,99	42	57,85	28
28,6	40	80	20	60	00	40	80	20	60	01
28,7	39	78	17	56	31,95	34	73	12	51	63,90
28,8	37	74	12	49	84	24	61	50,99	36	74
28,9	35	70	05	40	75	10	45	80	15	51
29,0	32	65	18,97	30	62	37,95	27	60	56,92	25
29,1	30	60	90	20	50	80	10	40	70	00
29,2	28	57	85	14	42	71	43,99	28	56	62,85
29,3	26	52	78	04	30	56	82	08	34	61
29,4	23	47	70	24,94	17	41	64	49,88	11	35
29,5	22	44	66	88	10	32	54	76	55,98	22
29,6	19	38	59	78	30,98	18	37	57	77	61,97
29,7	17	34	51	68	85	02	19	36	53	71
29,8	15	31	47	63	76	36,94	10	26	42	58
29,9	13	26	39	52	66	79	42,92	05	18	32
30,0	12	24	36	48	60	72	84	48,96	08	20

TABLE C.

TITRE DE LA SOLUTION DE CAMÉLÉON : 1gr de sel de Mohr = 0gr 14285 Fe = centim. cubes.	QUANTITÉ POUR 100 de *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution de caméléon employés pour 50 c. c. de la solution du minerai (1/2 gr. de minerai = 250 cent. cubes de solution).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,0	8,15	16,31	24,47	32,64	40,78	48,94	57,09	65,25	73,25	81,57
25,1	12	25	38	51	64	76	56,89	02	15	28
25,2	08	17	26	34	43	52	60	64,69	72,78	80,87
25,3	05	11	16	22	28	33	39	44	50	56
25,4	02	05	08	11	14	16	19	22	25	28
25,5	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
25,6	7,97	15,94	23,91	31,88	39,85	47,82	55,79	63,76	71,73	79,71
25,7	93	87	81	74	68	62	55	49	43	37
25,8	90	81	72	63	54	44	35	26	17	08
25,9	87	74	61	48	35	22	09	62,96	70,83	78,71
26,0	84	68	52	36	21	05	54,89	73	57	42
26,1	81	62	44	25	07	46,88	69	51	32	14
26,2	78	57	35	14	38,92	71	49	28	06	77,85
26,3	75	51	27	02	78	54	29	05	69,81	57
26,4	72	45	18	30,91	64	36	09	61,82	55	28
26,5	70	40	10	80	50	20	53,90	60	30	00
26,6	67	34	01	68	35	02	69	36	03	76,71
26,7	64	28	22,92	56	21	45,85	49	13	68,77	42
26,8	61	22	84	45	07	68	29	60,91	52	14
26,9	58	17	75	34	37,93	51	09	68	26	75,85
27,0	55	11	67	22	78	34	52,89	45	01	57
27,1	52	05	58	11	64	16	69	22	67,75	28
27,2	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
27.3	47	14,94	41	29,88	35	44,82	29	59,76	23	74,71
27,4	44	88	32	76	21	65	09	53	66,97	42

TABLE C (*suite*).

TITRE DE LA SOLUTION DE CAMÉLÉON : 1gr de sel de Mohr = 0gr 14285 Fe = centim. cubes.	QUANTITÉ POUR 100 de *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution de caméléon employés pour 50 c. c. de la solution du minerai (1/2 gr. de minerai = 250 cent. cubes de solution).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,5	7,41	14,82	22,24	29,65	37,07	44,48	51,89	59,31	66,72	74,14
27,6	38	77	15	54	36,92	31	69	08	46	73,85
27,7	35	71	07	42	78	14	49	58,85	21	57
27,8	33	65	21,98	31	64	43,96	29	62	65,95	28
27,9	31	62	94	25	57	88	19	50	82	14
28,0	28	57	85	14	42	71	50,99	28	56	72,85
28,1	25	51	77	02	28	54	79	05	31	57
28,2	22	45	68	28,91	14	36	59	57,82	05	28
28,3	20	40	60	80	00	20	40	60	64,80	00
28,4	17	34	51	69	35,86	03	21	38	56	71,73
28,5	14	28	42	56	71	42,85	49,99	13	27	42
28,6	12	24	36	48	61	73	85	56,97	09	22
28,7	10	20	30	40	50	60	70	80	63,90	00
28,8	08	16	24	32	40	48	56	64	72	70,82
28,9	05	11	17	22	28	34	39	45	51	57
29,0	03	06	09	12	15	18	21	24	27	30
29,1	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
29,2	6,98	13,97	20,95	27,94	34,92	41,91	48,89	55,88	62,86	69,85
29,3	96	92	88	84	80	76	72	68	64	06
29,4	93	86	79	72	65	58	51	44	37	28
29,5	91	82	74	65	57	48	39	31	22	14
29,6	88	76	64	52	40	28	16	04	61,92	68,78
29,7	86	73	60	46	33	20	06	54,93	80	67
29,8	84	68	52	36	21	05	47,89	73	57	42
29,9	81	62	44	25	07	40,88	69	51	32	14
30,0	80	60	40	20	00	80	60	41	20	00

II. Dosage du fer avec le bichromate de potassium. — Cette méthode a été indiquée en même temps par *Penny* et *Schabus*, et elle repose sur la décomposition de l'acide chromique en solution acide par le protoxyde de fer :

$$2CrO^3 + 6FeO = Cr^2O^3 + 3Fe^2O^3.$$

La solution doit être fortement acide, et l'acide libre ne doit pas être l'acide azotique, à cause de la présence du protoxyde de fer; la décomposition a lieu assez rapidement. Le fer doit se trouver en dissolution sous forme de protoxyde ; c'est pourquoi il est nécessaire de réduire le peroxyde de fer qui est entré en dissolution lors de la préparation de la solution du minerai ; on se sert dans ce but avec avantage, d'après la proposition de *Wallace*[1], d'une solution de protochlorure d'étain sans titre déterminé.

Préparation de la solution de protochlorure d'étain[2]. — On fait fondre de l'étain anglais dans une capsule en porcelaine, on retire celle-ci du feu lorsque le métal est fondu et on remue constamment avec un pilon jusqu'à solidification. On fait bouillir dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique l'étain ainsi granulé, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, et l'on a soin que l'étain soit toujours en excès. On filtre la dissolution, on la verse dans un flacon muni d'un bouchon usé à l'émeri, on ajoute quelques petits morceaux d'étain ou une feuille d'étain, afin d'empêcher autant que possible le protochlorure d'étain de passer à l'état de perchlorure, et l'on conserve en bouchant avec soin.

Préparation de la liqueur titrée. — Le bichromate de potassium est facile à obtenir pur ; la pureté du sel que l'on rencontre dans le commerce est le plus souvent altérée par de l'acide sulfurique, dont on le débarrasse, puisqu'il ne doit pas contenir de cet acide, par des cristallisations répétées. Les cristaux obtenus sont essayés une fois pour toutes pour savoir s'ils renferment encore de l'acide sulfurique ; à cet effet, on les dissout dans de l'acide chlorhydrique additionné d'alcool, et l'on chauffe un peu ; il se dégage de l'éther chlorhydrique, reconnaissable à son odeur agréable de pomme de reinette, et la solution du chromate acide de potasse, d'abord rouge, prend une belle couleur vert émeraude, par suite de la réduction de

[1] *Dingler's Journal*, t. CXLIX, p. 440.
[2] Frésénius, *Analyse quantitative*, 6e édition française, p. 84.

l'acide chromique et de la formation de chlorure de chrome. Maintenant on essaie cette solution verte avec le chlorure de baryum, et il ne doit pas se produire le moindre trouble. Pour débarrasser de l'eau hygroscopique le bichromate de potassium cristallisé, qui ne renferme pas d'eau de cristallisation, on le fond dans une capsule de porcelaine à une température aussi basse que possible, puis on couvre le vase, et on laisse refroidir sous une cloche de verre en présence de chlorure de calcium; après le refroidissement, on obtient une poudre cristalline, que l'on conserve dans un flacon à large ouverture fermant à l'émeri et bouché avec soin. Avant d'employer le sel pour la préparation de la liqueur titrée, on le dessèche au bain-marie, on le laisse refroidir en présence de chlorure de calcium, et on en pèse exactement 8 gr. 785, que l'on dissout dans l'eau, et l'on étend la solution à un litre.

Ces 1000 centimètres cubes de ***solution normale*** empirique correspondent exactement à 10 grammes de fer[1]; à l'aide d'une pipette, on en mesure 100 centimètres cubes dans un flacon d'un litre, et l'on étend également à un litre, de façon à avoir maintenant une ***solution décime*** empirique.

1 c. c. de solution normale correspond à.....	0gr,010 de fer et
1 c. c. de solution décime correspond à......	0 ,001 »

Le titre de la solution de bichromate de potassium est invariable.

Pratique de l'essai. — On pèse exactement 2 grammes du minerai, on les décompose aussi complètement que possible par digestion avec de l'acide chlorhydrique, et ensuite on réduit avec la solution de protochlorure d'étain, qu'avec une burette on ajoute avec précaution dans la solution du minerai légèrement bouillante, et on attend quelque temps, parce que l'action du protochlorure d'étain n'est pas instantanée. La solution concentrée du minerai offre une coloration assez intense, et elle se décolore notablement après l'addition du protochlorure d'étain. Pour s'assurer que la solution ne contient plus de peroxyde de fer, on en prend une goutte à l'aide d'une baguette de verre et on la met en contact avec du sulfocyanure de potassium.

[1] En effet, un atome de bichromate de potassium = 147,59 cédant 3 atomes d'oxygène, qui peuvent oxyder 6 atomes de fer, il est évident que, pour oxyder 1 gramme de fer, il faudra $\frac{147,59}{6 \times 28} = 0^{gr},8785$, et, pour en oxyder 10 grammes, $0,8785 \times 10 = 8^{gr},785$.

Lorsque le liquide concentré est devenu incolore, la réduction est terminée : seulement il est possible que l'on ait ajouté un peu plus de solution de protochlorure d'étain qu'il n'en fallait pour la réduction du peroxyde de fer. On fait bien, pour plus de sûreté, de mélanger la solution du minerai, une fois la réduction terminée, avec un peu de solution d'amidon (voyez *Dosage du fer par l'iode et l'hyposulfite de sodium*) et ensuite de verser goutte à goutte avec précaution, à l'aide d'une burette, une solution décime d'iode, jusqu'à l'apparition d'une couleur bleue faible; on détruit ainsi l'action nuisible de l'excès de chlorure d'étain qui a pu être ajouté, et la petite quantité d'iode ajoutée n'exerce aucune influence fâcheuse sur la réaction ultérieure.

L'essai lui-même est une analyse à la touche, qui demande par suite beaucoup de temps et de précaution ; la solution réduite est étendue et placée dans un gobelet de verre sous une burette de *Mohr*, préalablement remplie avec la liqueur titrée. Cela fait, on dépose sur une assiette ou une plaque de porcelaine, à l'aide d'une baguette de verre, 20 à 30 gouttes d'une solution de ferricyanure de potassium, qui doit toujours être préparée au moment même de l'expérience en dissolvant un peu de ce sel, bien exempt de ferrocyanure, et l'on commence le titrage en tenant de la main droite le robinet de la burette et agitant continuellement de la main gauche à l'aide d'une baguette de verre. Après chaque nouvelle addition de solution de bichromate de potassium (pour l'essai des minerais, on emploie toujours la solution décime), on retire la baguette de verre, on la secoue légèrement dans le gobelet de verre, et l'on met la goutte de solution de minerai restée adhérente en contact avec une goutte de solution de ferricyanure de potassium : on continue ainsi jusqu'à ce que la tache résultant du contact des deux gouttes, d'abord bleue, soit trouble et brune, preuve que tout le protoxyde de fer est transformé en peroxyde. Vers la fin, les taches deviennent de plus en plus troubles et prennent une couleur sale, et, à mesure que cela se produit, on doit procéder avec plus de précaution à l'addition du réactif, qui à la fin ne doit être versé que goutte à goutte, jusqu'à ce que la réaction finale se manifeste d'une manière bien évidente.

Pour s'assurer que le ferricyanure de potassium ne contient pas de prussiate jaune, on l'essaie avec une solution de peroxyde de fer pur, qui ne doit pas produire de précipité de bleu de Prusse, mais

seulement une coloration brune. Pour préparer une pareille solution de peroxyde de fer, on fait digérer des pointes de Paris avec de l'eau régale, on étend la solution obtenue et on la filtre, ou bien, d'après *Frésénius*[1], on chauffe dans un ballon un mélange de dix parties d'eau et de une partie d'acide chlorhydrique pur avec de petites pointes, jusqu'à ce que, avec un excès de celles-ci, il ne se dégage plus d'hydrogène ; on filtre dans un autre ballon et on fait passer, en agitant souvent, un courant de chlore gazeux jusqu'à ce que, en essayant une petite quantité de la liqueur, le ferricyanure de potassium ne forme plus de précipité bleu ; on chauffe enfin pour chasser l'excès de chlore, on étend de façon à avoir environ vingt fois le poids du fer dissous, et on conserve la dissolution pour l'usage.

Préparation de la solution décime d'iode. — Pour préparer la *solution décime d'iode* nécessaire pour l'essai, on procède de la manière suivante[2] : On pèse dans un verre de montre 12 gr. 7 d'iode sec chimiquement pur, on les jette dans un flacon d'un litre, on fait tomber toutes particules avec la fiole à jet, puis on ajoute environ 18 grammes d'iodure de potassium pur et 200 centimètres cubes d'eau. On dissout tout sans chauffer, en agitant le ballon bien fermé. On ajoute ensuite 300 centimètres cubes d'eau, on agite fortement, pour absorber toute la vapeur d'iode; on remplit le flacon presque jusqu'à la marque, et l'on mélange par agitation. L'opération doit être faite dans un lieu froid, et on ne doit employer que de l'eau froide pour la dissolution ; on ramène ensuite la température à 17° et on achève de remplir le ballon exactement jusqu'à la marque. On conserve la solution décime d'iode dans de petits flacons d'environ 300 centimètres cubes de capacité, que l'on ferme avec un bouchon en verre, mais non en liège. L'iodure de potassium employé pour la dissolution doit être exempt d'iodate ; pour s'en assurer, on en dissout un peu et on y ajoute un peu de solution d'amidon et d'acide chlorhydrique ; il ne doit pas se produire de coloration bleue, la liqueur doit rester incolore. Comme les solutions d'iode attaquent le caoutchouc vulcanisé (en formant de l'iodure de soufre), il ne faut pas pour les verser se servir de burettes à pince.

[1] *Analyse qualitative*, 6e édition française, p. 81.
[2] Mohr, *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 265.

Titrage du fer métallique. — La méthode volumétrique qui repose sur l'emploi du bichromate de potassium convient tout particulièrement pour le dosage direct du fer dans la fonte, le fer doux et l'acier. Dans ce but, on pèse de la matière à essayer une quantité telle qu'il y ait dans cette quantité un peu plus de 1 gramme de fer, c'est-à-dire environ 1 gr. 10 pour la fonte, 1 gr. 03 pour l'acier et 1 gr. 01 pour le fer doux ; on fait dissoudre avec précaution dans l'acide chlorhydrique, à l'aide de l'appareil représenté par la figure 140 (page 211), en ajoutant un peu de bicarbonate de sodium, puis on verse avec une pipette 100 centimètres cubes de solution normale de bichromate de potassium, correspondant à 1 gramme de fer, qui est immédiatement transformé en peroxyde. On termine ensuite le titrage avec la solution décime, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution essayée ne donne plus de coloration bleue avec le ferricyanure de potassium. Il suffit maintenant d'ajouter au gramme de fer représenté par les 100 centimètres cubes de solution normale le nombre de milligrammes qui correspond aux centimètres de solution décime employés (1 centimètre cube de cette liqueur = 0 gr. 001 de fer), et, établissant une proportion avec le nombre ainsi obtenu et le poids de substance soumis à l'essai, on trouve la teneur en fer métallique.

Le bichromate de potassium a sur le caméléon cet avantage que sa solution est inaltérable et que, une fois préparée, on peut l'employer tout entière sans en vérifier le titre.

Dosage du protoxyde de fer à côté du peroxyde. — Pour doser ces deux degrés d'oxydation du fer, il faut faire deux essais : dans l'un, on détermine la teneur totale en fer, en procédant, comme on l'a déjà dit, après réduction avec le protochlorure d'étain ; pour l'autre essai, on dissout le minerai, au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique, dans l'appareil représenté par figure 140 (p. 211), et l'on titre avec soin jusqu'à apparition de la réaction finale. La deuxième expérience a fait connaître la quantité du fer contenu dans le minerai sous forme de protoxyde, et la différence des deux déterminations représente le fer qui se trouvait à l'état de peroxyde. Pour calculer à combien de protoxyde et de peroxyde correspondent les deux quantités de fer, on procède comme on l'a montré à propos de la méthode de *Margueritte*.

Analyses par réduction.

I. **Dosage du fer a l'aide de l'iode et de l'hyposulfite de sodium, d'après Fr. Mohr.** — Cette méthode repose sur la réaction suivante : si l'on mélange une solution acide de peroxyde de fer avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium, l'acide iodhydrique et le peroxyde de fer se décomposent; ce dernier est réduit, et une quantité d'iode équivalente se sépare :

$$Fe^2O^3 + 2HI = 2FeO + H^2O + 2I.$$

Il est nécessaire que la solution de peroxyde de fer contienne un peu d'acide chlorhydrique libre, puisque :

1° La quantité équivalente d'iode ne se sépare que dans une pareille solution ;

2° L'acide hyposulfureux du sel de soude que l'on ajoute ultérieurement s'y transforme immédiatement en acide tétrathionique, deux atomes d'acide thiosulfurique prenant un atome d'oxygène à l'eau, et en même temps il se forme de l'acide iodhydrique :

$$2S^2H^2O^3 + 2I = S^4H^2O^6 + 2HI,$$

tandis qu'autrement l'acide de l'hyposulfite de sodium ($S^2H^2O^3$) est décomposé par les acides libres en soufre et en acide sulfureux ($Na^2S^2O^3 + 2\ HCl = 2NaCl + SO^2 + S + H^2O$), ce qui nécessairement doit être évité. Il résulte de là que, dans cette méthode, le fer n'est pas déterminé directement, mais indirectement, par mensuration de la quantité d'iode équivalente au peroxyde de fer présent.

Essai de l'iode et de l'iodure de potassium. — Les corps que l'on emploie pour la préparation des solutions titrées d'iode, ainsi que dans toutes les déterminations où de l'iode libre est mesuré, doivent être tout à fait purs.

L'*iode*, chauffé sur un verre de montre, doit se volatiliser sans laisser de résidu ; s'il en reste un, l'iode n'est pas pur et on le purifie de la manière suivante : On broie l'iode du commerce avec le sixième de son poids d'iodure de potassium, on dessèche le mélange, on dépose celui-ci dans une capsule de porcelaine plate, que l'on couvre avec un entonnoir en verre s'y adaptant bien et que

l'on fixe à la capsule à l'aide d'une bande de papier collé. On chauffe au bain de sable jusqu'à ce que tout l'iode soit sublimé, et on conserve ce dernier dans un flacon à poudre fermé avec soin avec un bouchon à l'émeri.

L'*iodure de potassium* ne doit contenir ni iodate de potassium ni chlorures métalliques. Pour rechercher ces impuretés, on dissout un peu du sel dans l'eau, on mélange cette solution avec du nitrate d'argent tant qu'il se produit un précipité ; on ajoute un excès d'ammoniaque, puis on agite et on filtre, et au liquide filtré on ajoute de l'acide azotique ; si maintenant il se produit un précipité blanc, c'est l'indice de la présence du chlore.

A un autre échantillon de solution d'iodure de potassium on ajoute un peu de bicarbonate de sodium et ensuite de l'acide sulfurique étendu : le liquide ne doit pas brunir (acide iodique); l'addition du bicarbonate de sodium a pour but d'expulser l'air du vase dans lequel on fait l'expérience, parce que l'acide iodhydrique formé par l'addition de l'acide sulfurique se décompose avec une extrême facilité au contact de l'air atmosphérique, de sorte que sans cette précaution un sel très pur commence à brunir si rapidement qu'on ne peut s'empêcher d'avoir quelque doute au sujet de la présence de l'acide iodique (*Lehmann*) [1].

D'après *Fr. Mohr* [2], on peut débarrasser très facilement l'iodure de potassium d'acide iodique en procédant de la manière suivante : On prépare un peu de proto-iodure de fer en faisant digérer dans de l'eau de la limaille de fer avec de l'iode; on chauffe dans un ballon la dissolution saturée d'iodure de potassium, et l'on y ajoute peu à peu l'iodure de fer; presque toujours il se produit spontanément un précipité jaune de peroxyde de fer ; on ajoute encore de l'iodure de fer, puis un peu de potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité soit devenu vert foncé, car tant qu'il est jaune cela indique qu'il n'y a pas assez d'iodure de fer. Par une action prolongée de la chaleur, le précipité devient noir, et le liquide que l'on en sépare par le filtre est exempt d'acide iodique, mais il renferme un peu de potasse, qui cependant n'a aucun inconvénient, à cause de sa faible quantité. Si cependant il y avait trop de potasse caustique, on l'éliminerait en versant goutte à goutte de l'iodure de fer, jus-

[1] *Chemisches Centralblatt*, 1873, p. 152; *Wagner's Jahresbericht*, t. XIX, p. 288.
[2] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 276.

qu'à ce qu'une goutte de la liqueur prise avec une baguette de verre bleuisse à peine le papier rouge de tournesol.

Détermination du titre de l'hyposulfite de sodium. — L'hyposulfite de sodium du commerce est assez pur. Les substances qui altèrent ordinairement sa pureté (sulfate et chlorure de sodium) sont sans influence sur la réaction. On dissout dans l'acide chlorhydrique 10 gr. 03 de fil de clavecin, correspondant à 10 grammes de fer pur, on oxyde complètement en ajoutant du chlorate de potassium, on expulse par ébullition tout le chlore libre, on étend, on verse dans un ballon d'un litre, on lave et l'on remplit jusqu'au trait de jauge. Chaque centimètre cube de cette dissolution contient 0 gr. 01 de fer pur. A l'aide d'une pipette, on en mesure deux fois 10 centimètres cubes dans des flacons à l'émeri de 200 à 300 centimètres cubes de capacité, on neutralise l'excès d'acide libre en ajoutant du carbonate de sodium, jusqu'à ce que quelques flocons d'hydrate de peroxyde de fer commencent à se séparer, et l'on ajoute encore un peu d'acide chlorhydrique, de façon à dissoudre le précipité et que la solution de fer ne soit que faiblement acide. A celle-ci on ajoute l'iodure de potassium en petits cristaux, 0 gr. 5 à 1 gramme d'iodure par 0 gr. 1 de fer; le liquide prend alors une couleur brun rouge foncé ; on ferme bien les flacons, et, afin de favoriser la séparation complète de l'iode, on les plonge pendant vingt à vingt-cinq minutes environ dans de l'eau chauffée à 50 ou 60°. Pendant ce temps, le peroxyde de fer a été complètement réduit ; on laisse refroidir, et l'on ajoute environ 1 centimètre cube de solution d'amidon, et le liquide prend alors la couleur bleue de l'iodure d'amidon. Dans la solution ainsi préparée, on verse maintenant, à l'aide d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, l'hyposulfite de sodium, dont on a dissous 12 grammes dans un litre d'eau ; mais l'addition de la solution d'hyposulfite doit être faite avec beaucoup de précaution, parce que, une fois la réaction terminée, la couleur bleue disparaît immédiatement. On chauffe encore une fois au bain-marie, afin de voir si la liqueur ne redevient pas bleue ; si cela est, il faut détruire la couleur bleue en ajoutant encore avec beaucoup de précaution de la solution d'hyposulfite, et cela jusqu'à ce que la liqueur ayant été de nouveau chauffée elle reste incolore. Les centimètres cubes d'hyposulfite de sodium employés correspondent à autant de milligrammes de fer métallique qu'on a pris pour l'essai de centimètres cubes de solution de fer;

pour fixer exactement le titre de l'hyposulfite de sodium, on répète cette expérience au moins deux fois.

On conserve la solution d'hyposulfite de sodium à l'abri de la lumière, en mettant le flacon qui la renferme dans une enveloppe en carton ; son titre s'altère quand on la conserve longtemps, et, comme pour le permanganate de potassium, il faut de temps en temps le déterminer à nouveau.

Préparation de la solution d'amidon. — On triture un peu d'amidon avec de l'eau froide, puis on y ajoute environ cent fois son poids d'eau bouillante, et l'on remue ; on verse le liquide dans une éprouvette et on le laisse se clarifier par repos : on décante la partie claire, on filtre le reste et on sature le liquide filtré froid avec du sel marin. On laisse de nouveau reposer, et on verse le liquide clair dans de petits flacons, que l'on conserve à la cave.

La solution d'amidon ne doit jamais être ajoutée à des liquides concentrés fortement acides, parce que l'amidon est altéré par ces liquides et rendu insensible à l'action de l'iode.

Pratique de l'essai. — On dissout dans l'acide chlorhydrique 5 grammes du minerai bien desséché et en poudre fine, on suroxyde le protoxyde de fer qui peut se trouver présent en ajoutant quelques petits cristaux de chlorate de potassium, on expulse le chlore libre par ébullition, on étend avec de l'eau, on filtre, on lave bien et l'on étend à 1/2 litre. Suivant la richesse du minerai, on mesure à l'aide d'une pipette 20 ou 50 centimètres cubes de la liqueur, que l'on fait écouler dans un flacon muni d'un bon bouchon à l'émeri ; on neutralise d'abord avec du carbonate de sodium, puis on mélange avec un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'iodure de potassium en excès, et ensuite on procède exactement comme pour la détermination du titre, jusqu'à décoloration persistante de la solution bleue ; avec la quantité d'hyposulfite de sodium employée, on calcule la teneur en fer.

La présence du *cuivre* dans le minerai essayé nuit au résultat de l'analyse, parce que le cuivre est également réduit en proto-iodure avec séparation d'iode, et par suite, en pareil cas, on trouve une richesse en fer trop élevée, puisqu'il se sépare une quantité d'iode plus grande que celle qui correspond à la teneur en fer.

La présence de l'*acide arsénieux* exerce une action contraire ; dans des solutions acides, l'acide arsénieux est transformé, non pas

complètement, mais en partie, en acide arsénique avec production d'acide iodhydrique :

$$As^2O^3 + 4I + 2H^2O = As^2O^5 + 4HI,$$

ce qui fait que les résultats sont trop faibles, puisqu'ici une partie de l'iode séparé entre en combinaison. En dissolvant le minerai dans l'eau régale, on a l'arsenic en solution sous forme d'acide arsénique, qui n'a aucune action nuisible ; mais, comme l'acide azotique sépare lui-même de l'iode de l'iodure de potassium, il faut, pour éviter cet inconvénient, le combiner à l'ammoniaque, et dans ce but ajouter à la solution une quantité de carbonate d'ammonium suffisante pour produire un léger précipité d'hydroxyde de fer, que l'on redissout en ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique.

J'ai dressé, pour les essais de fer d'après cette méthode, les tables suivantes, qui sont disposées comme celles déjà données précédemment et pour l'usage desquelles il n'y a rien à ajouter :

Table I.

Titre de $Na^2S^2O^3$ (12 à 13 gr. = 1 lit.) pour 0 gr. 1 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 20 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35,0	3,571	7,142	10,713	14,284	17,855	21,426	249 97	28,568	32,139	35,712
35,1	561	122	683	244	805	366	927	488	049	612
35,2	550	100	650	200	750	300	850	400	31,950	500
35,3	540	080	620	160	700	240	780	320	860	400
35,4	530	060	590	120	650	180	710	240	770	300
35,5	520	040	560	080	600	120	640	160	680	200
35,6	511	022	533	044	555	066	577	088	599	112
35,7	501	002	503	004	505	006	507	008	509	012
35,8	491	6,982	473	13,964	455	20,946	437	27,928	419	34,912
35,9	481	962	443	924	405	886	367	848	329	812
36,0	471	942	413	884	355	826	297	768	239	712
36,1	462	924	386	848	310	772	234	696	158	625
36,2	452	904	356	808	260	712	164	616	068	525
36,3	442	884	326	768	210	652	094	536	30,978	425
36,4	433	866	299	732	165	598	031	464	897	337
36,5	423	846	269	692	115	538	23,961	384	807	237
36,6	415	830	245	660	075	490	905	320	735	150
36,7	405	810	215	620	025	430	835	240	645	050
36,8	396	792	188	584	16,980	376	772	168	564	33,962
36,9	387	774	161	548	935	322	709	096	483	875
37,0	377	754	131	518	885	262	639	016	393	775
37,1	370	740	110	480	850	220	590	26,960	330	705
37,2	360	720	080	440	800	160	520	880	240	600
37,3	353	706	059	412	765	118	471	824	177	537
37,4	341	682	023	364	705	046	387	728	069	412
37,5	332	664	9,996	328	660	19,992	324	656	29,988	325

TABLE I (*suite*).

Titre de $Na^2S^2O^3$ (12 à 13 gr. = 1 lit.) pour 0 gr. 1 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 20 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
37,6	3,323	6,646	9,969	13,292	16,615	19,938	23,261	26,584	29,907	33,237
37,7	315	630	945	260	575	890	205	520	835	150
37,8	306	612	918	224	530	836	172	448	754	062
37,9	297	594	891	188	485	782	079	376	673	32,975
38,0	288	576	864	152	440	728	016	304	592	887
38,1	280	560	840	120	400	680	22,960	240	520	800
38,2	271	542	813	084	355	626	897	168	439	712
38,3	263	526	789	052	315	578	841	104	367	637
38,4	255	510	765	020	275	530	785	040	295	550
38,5	240	480	720	12,960	200	440	680	25,920	160	400
38,6	237	474	711	948	185	422	659	896	133	375
38,7	228	456	684	912	140	368	596	824	052	287
38,8	221	442	663	884	105	326	547	768	28,989	212
38,9	212	424	636	848	060	272	484	696	908	125
39,0	205	410	615	820	025	230	435	640	845	050
39,1	196	392	588	784	15,980	176	372	568	764	31,962
39,2	188	376	564	752	940	128	316	504	692	887
39,3	180	360	540	720	900	080	260	440	620	800
39,4	175	350	525	700	875	050	225	400	575	750
39,5	163	326	489	652	815	18,978	141	304	467	637
39,6	156	312	468	624	780	948	092	248	404	562
39,7	147	294	441	588	735	882	029	176	323	475
39,8	140	280	420	560	700	840	21,980	120	260	400
39,9	132	264	396	528	660	792	924	056	188	325
40,0	125	250	375	500	625	750	875	25,000	125	250

TABLE II.

Titre de $Na^2S^2O^3$ (12 à 13 gr. = 1 lit.) pour 0 gr. 1 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *protoxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 20 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35,0	4,591	9,182	13,773	18,364	22,955	27,546	32,137	36,728	41,319	45,910
35,1	575	150	725	300	875	450	025	600	175	750
35,2	564	128	692	256	820	384	31,948	512	076	642
35,3	555	110	665	220	775	330	885	440	40,995	550
35,4	535	070	635	140	675	210	745	280	815	353
35,5	525	050	575	100	625	150	675	200	705	250
35,6	514	028	542	056	570	084	598	112	626	141
35,7	500	000	500	000	500	000	500	000	500	000
35,8	485	8,970	455	17,940	425	26,910	395	35,880	365	44,857
35,9	477	954	431	908	385	862	339	816	293	771
36,0	462	924	386	848	310	772	234	696	158	627
36,1	451	902	353	804	255	706	157	608	059	511
36,2	438	876	314	752	190	628	066	504	39,942	382
36,3	425	850	275	700	125	550	30,975	400	825	254
36,4	413	826	239	652	065	498	891	304	717	138
36,5	400	800	200	600	000	400	800	200	600	000
36,6	390	780	170	560	21,950	340	730	120	510	43,907
36,7	377	754	131	508	885	262	639	016	393	778
36,8	366	732	098	464	830	196	562	34,928	294	662
36,9	354	708	062	416	770	124	478	832	186	548
37,0	341	682	023	364	705	046	387	728	069	418
37,1	332	664	12,994	328	660	25,992	324	656	38,988	328
37,2	320	640	960	280	600	920	240	560	880	200
37,3	311	622	933	244	555	866	177	488	799	110
37,4	295	590	885	180	475	770	065	360	655	42,955
37,5	284	568	852	136	340	704	29,988	272	556	840

TABLE II (*suite*).

Titre de $Na^2S^2O^3$ (12 à 13 gr. = 1 lit.) pour 0 gr. 1 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *protoxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 20 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
37,6	4,272	8,544	12,816	17,088	21,360	25,632	29,904	34,176	38,448	42,724
37,7	262	524	786	048	310	572	834	096	358	621
37,8	250	500	750	000	250	500	750	000	250	505
37,9	238	476	714	16,952	190	428	666	33,904	142	389
38,0	227	454	681	908	135	362	589	816	043	274
38,1	214	428	642	856	070	284	498	712	37,926	145
38,2	205	410	615	820	025	230	435	640	845	055
38,3	195	390	585	780	20,975	170	365	560	755	41,950
38,4	185	370	555	740	925	110	295	480	665	850
38,5	165	330	495	660	825	24,990	155	320	485	657
38,6	158	316	474	632	790	948	106	264	432	582
38,7	150	300	450	600	750	900	050	200	350	502
38,8	141	284	423	564	705	846	28,987	128	269	412
38,9	129	258	387	516	645	774	903	052	161	297
39,0	120	240	360	480	600	720	840	32,960	080	207
39,1	109	218	327	436	545	654	763	872	36,981	091
39,2	098	196	294	392	490	588	686	784	882	40,988
39,3	088	176	264	352	440	528	616	704	792	885
39,4	082	164	246	328	410	492	574	656	738	821
39,5	066	132	198	264	330	396	462	528	594	664
39,6	057	114	171	228	285	342	399	456	513	577
39,7	046	092	138	184	230	276	322	368	414	460
39,8	037	074	111	148	185	222	259	266	333	371
39,9	026	052	078	104	130	156	182	208	234	268
40,0	017	034	051	068	085	102	139	196	153	178

TABLE III.

Titre de $Na^2S^2O^3$ (12 à 13 gr. = 1 lit.) pour 0 gr. 1 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 20 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35,0	5,100	10,200	15,300	20,400	25,500	30,600	35,700	40,800	45,900	51,000
35,1	087	174	261	348	435	522	609	696	783	50,871
35,2	071	142	213	284	355	426	497	568	639	714
35,3	057	114	171	228	285	342	399	456	513	571
35,4	042	084	126	168	210	252	294	336	378	428
35,5	028	056	084	112	140	168	196	224	252	285
35,6	015	030	045	060	075	090	105	120	135	157
35,7	001	002	003	004	005	006	007	008	009	014
35,8	4,985	9,970	14,955	19,940	24,925	29,910	34,895	39,880	44,865	49,857
35,9	972	944	916	888	860	832	804	776	748	728
36,0	958	916	874	832	790	748	706	664	622	585
36,1	945	890	835	780	725	670	615	560	505	457
36,2	931	862	793	724	655	586	517	448	379	314
36,3	917	834	751	668	585	512	439	336	253	171
36,4	904	808	712	646	520	424	328	232	136	042
36,5	890	780	670	560	450	340	230	120	090	48,900
36,6	878	756	634	512	390	268	146	024	43,902	785
36,7	864	728	592	456	320	184	048	38,912	796	642
36,8	851	702	553	404	255	106	33,957	808	659	514
36,9	838	676	514	352	190	028	866	704	522	385
37,0	823	646	469	292	115	28,938	761	584	407	232
37,1	814	628	442	256	070	884	698	512	326	142
37,2	800	600	400	200	000	800	600	400	200	000
37,3	790	580	370	160	23,950	740	530	320	110	47,900
37,4	772	544	316	088	860	632	404	176	048	728
37,5	760	520	280	040	800	560	320	080	42,840	600

TABLE III (*suite*).

Titre de $Na^2S^2O^3$ (12 à 13 gr. = 1 lit.) pour 0 gr. 1 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 20 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
37,6	4,747	9,494	14,241	18,988	23,735	28,482	33,229	37,976	42,723	47,471
37,7	735	470	205	940	685	410	145	880	615	357
37,8	722	444	166	888	610	332	054	776	498	228
37,9	701	402	103	808	505	206	32,907	608	309	100
38,0	696	392	088	784	480	176	872	568	264	46,964
38,1	685	370	055	740	425	110	795	480	165	857
38,2	672	344	016	688	360	032	704	376	048	728
38,3	660	320	13,980	640	300	27,960	620	280	41,940	607
38,4	650	300	950	600	250	900	550	100	850	500
38,5	628	256	884	512	140	768	396	024	652	285
38,6	624	248	872	496	120	744	368	36,992	616	242
38,7	611	222	833	444	055	666	277	888	499	114
38,8	600	200	800	400	000	600	200	800	400	000
38,9	586	172	758	344	22,930	516	102	688	274	45,867
39,0	578	156	734	312	890	468	046	624	202	785
39,1	565	130	695	260	825	390	31,955	520	085	656
39,2	553	106	659	212	765	318	871	424	40,977	535
39,3	543	086	629	172	715	258	801	344	887	433
39,4	535	070	605	140	675	210	745	280	815	357
39,5	518	036	554	072	590	108	626	144	662	185
39,6	508	016	524	032	540	048	556	064	572	085
39,7	495	8,990	485	17,980	475	26,970	465	35,960	455	44,957
39,8	485	970	455	940	425	910	395	880	365	857
39,9	472	944	416	888	360	832	304	776	248	742
40,0	464	928	392	856	320	784	248	712	196	642

II. Dosage du fer par titrage direct avec l'hyposulfite de sodium, d'après Oudemans junior [1]. — Cette méthode repose sur la réduction d'un sel de peroxyde de fer par l'hyposulfite de sodium et l'emploi du *sulfocyanure de potassium comme indicateur*. D'abord employée par *Scheerer*, elle a ensuite été perfectionnée par *Oudemans;* ce dernier ajoute à la solution de peroxyde de fer un sel de bioxyde de cuivre, qui facilite la réduction de l'oxyde ferrique et qui même n'est pas décomposé avant que tout le peroxyde de fer soit transformé en oxydule.

La solution doit contenir plus d'acide libre que dans la méthode précédente, et la réaction est favorisée par une élévation de température à 40° ; la concentration et la dilution, ainsi que la présence de sels métalliques étrangers ne colorant par la dissolution, sont sans influence sur le résultat. Sans l'addition d'un sel de cuivre, la réduction de l'oxyde de fer par l'hyposulfite de sodium a lieu directement :

$$2(Na^2S^2O^3) + Fe^2Cl^6 + 2ClH = 4NaCl + FeCl^2 + S^4H^2O^6,$$

et un excès du réactif est décomposé par l'acide chlorhydrique libre ; mais le sel de bioxyde de cuivre facilite et active la réduction du peroxyde de fer, parce qu'il devient d'abord sel de protoxyde et agit comme réducteur sur le sel de fer en repassant aussitôt à l'état de sulfate de bioxyde :

$$4(Na^2S^2O^3) + 2(CuSO^4) = Na^2S^4O^6 + 2(Na^2SO^4) + \left\{ \begin{matrix} Na^2S^2O^3 \\ Cu^2S^2O^3 \end{matrix} \right.$$

Pratique de l'essai. — On pèse 2 grammes du minerai de fer, que l'on désagrège aussi complètement que possible avec de l'acide chlorhydrique concentré ; on oxyde avec du chlorate de potassium, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout le chlore libre soit dégagé ; on filtre la solution, si c'est nécessaire (avec des solutions troubles, la réaction finale manque de netteté) ; on étend à 1/2 litre, et, à l'aide d'une pipette, on mesure 100 centimètres cubes de la solution, que l'on verse dans un grand ballon ; on ajoute ensuite d'une solution de sulfocyanure de potassium une quantité suffisante pour que le liquide offre une couleur rouge foncé, puis deux ou trois gouttes de solution de sulfate de cuivre ; on agite bien et l'on étend ; maintenant, en remuant de temps en temps le ballon, on y fait couler, d'abord rapidement, la solution d'hyposulfite de sodium, et, lorsque le liquide prend une couleur jaune rouge, on verse le réactif

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VI, p. 129.

avec plus de précaution, on agite et l'on attend quelques secondes. On laisse au liquide une teinte rouge jaune faible, qui disparaît aussi au bout de peu de temps ; la solution reste longtemps tout à fait claire et limpide; on recommencerait l'essai une ou plusieurs fois, si l'on trouvait de trop grandes différences. On peut également, à l'aide de cette méthode, déterminer la teneur du minerai en peroxyde et en protoxyde de fer en faisant deux expériences; dans l'une on dose le fer total, en procédant comme il vient d'être dit, et dans l'autre on effectue la dissolution du minerai à l'abri de l'air atmosphérique, et dans la solution ainsi obtenue on détermine seulement le fer qui se trouvait dans le minerai sous forme de peroxyde.

Moins on ajoute du sel de cuivre dissous à la solution de peroxyde de fer, plus l'expérience est facile à mener à bonne fin, et je n'ai observé la réapparition de la couleur rouge du sulfocyanure de fer que lorsqu'une grande quantité de solution de cuivre avait été employée et qu'en même temps la réaction finale avait été dépassée. Il est par suite étonnant qu'*Oudemans*[1] ait employé, pour faciliter la réduction, jusqu'à 3 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cuivre à 1 p. 100, c'est-à-dire une quantité de cuivre neuf fois supérieure à celle employée par moi, pour les raisons indiquées tout à l'heure (3 gouttes = 1/6 de centimètre cube d'une solution de 5 grammes de sulfate de cuivre dans 1/4 de litre), et, dans les expériences que j'ai effectuées pour éclaircir ce point, j'ai bien trouvé qu'en m'arrêtant à une teinte jaune il ne se produisait pas de trouble avant la réduction complète, mais que le liquide se troublait plus tôt, parfois même très promptement une fois la décoloration arrivée; c'est pourquoi il me semble plus convenable de n'employer que de très petites quantités du sel de cuivre. Mais la quantité de solution d'hyposulfite qui est employée pour la décomposition du sel de cuivre est trop faible pour pouvoir beaucoup influencer le résultat final ; c'est ce que démontrent les considérations suivantes.

En effet, le sel de cuivre n'est pas décomposé avant que tout le peroxyde de fer ait été réduit en oxydule; admettons toutefois que le sel de cuivre ait déjà été décomposé par la solution d'hyposulfite ajoutée en excès; alors 1 centimètre cube de solution normale décime d'hyposulfite correspond à 0 gr. 006336 de cuivre, c'est-à-dire à un peu moins que la proportion de cuivre contenue dans les 3 centimètres cubes de solution cuprique qu'*Oudemans* ajoute au liquide

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 342.

à essayer. Si maintenant l'essai a été effectué suivant la manière indiquée par moi, c'est-à-dire si l'on a dissous 2 grammes du minerai, étendu à 1/2 litre la solution, filtrée, si c'est nécessaire, puis mesuré 100 centimètres cubes de la liqueur et titré ce volume jusqu'à ce qu'il commence à se produire un trouble, dans ce cas, puisque 1 centimètre cube de solution normale décime d'hyposulfite de sodium correspond à 0 gr. 0056 de fer, le résultat se trouverait trop élevé de $0,0056 \times 50 = 1,4$ p. 100, si réellement on a ajouté assez de réactif pour décomposer tout le sel de cuivre ; mais avec un peu d'habitude on ne peut guère employer en plus 1 centimètre cube entier, et dois-je répéter ici que les erreurs que l'on commet dans cet essai atteignent en moyenne à peine 0,3 p. 100. En ajoutant de très petites quantités de cuivre, comme celles que j'emploie, l'erreur ne s'élèverait, dans les mêmes circonstances, qu'à la neuvième partie du chiffre précédent, c'est-à-dire à $\frac{1,4}{9} = 0,155$ p. 100, chiffre qui ne peut pas être considéré comme un empêchement à l'emploi de cette méthode dans la pratique. Mais la solution soumise à l'essai ne se trouble jamais, lorsqu'on titre avec les précautions convenables, et, si l'on a acquis une certaine habitude de la pratique de l'essai, on peut ne prendre que 1/2 gramme de la substance à analyser et titrer sa solution en une seule fois, et de cette façon on diminue encore les causes d'erreur.

Cependant, en effectuant deux ou trois titrages successifs avec les mêmes quantités de substance, je n'ai que très rarement employé à toutes les fois des volumes exactement égaux de solution d'hyposulfite; cette erreur offre très peu d'importance pour l'essai lui-même, mais il n'en est pas de même pour la fixation du titre de la solution d'hyposulfite de sodium ; aussi est-il préférable de déterminer exactement le titre de cette liqueur avec la solution d'iode (normale décime); si cela ne se peut pas, il faut fixer le titre avec une solution de peroxyde de fer contenant une quantité connue de fer, en observant toutes les précautions nécessaires, et il ne faut pas oublier que ce titre s'altère et qu'il doit de temps en temps être déterminé à nouveau.

Le procédé d'*Oudemans* a bien un petit inconvénient : vers la fin de la réduction, la couleur de la solution, qui est rouge au commencement, devient jaune rouge; cette teinte diminue très rapidement à mesure qu'on ajoute d'autre hyposulfite, et l'apparition de la réaction finale n'a pas lieu aussi subitement et d'une manière si éclatante que dans le procédé de *Margueritte;* mais celui-là a sur

celui-ci certains avantages : la solution à analyser peut être immédiatement soumise à l'essai sans qu'on soit obligé de lui faire subir d'autre traitement; ensuite, comme on emploie l'acide chlorhydrique pour la désagrégation de la substance, il suffit, si l'on n'en prend que 1/2 gramme pour l'essai, d'effectuer un seul titrage; on fait par suite une économie de temps, et enfin on peut travailler avec de grandes burettes de *Mohr*, de sorte qu'on n'est pas obligé de les remplir souvent, opération qui exige aussi un certain temps.

Je ne puis me ranger à l'avis de *Fr. Mohr*, qui avance que vers la fin de la réaction la liqueur soumise à l'essai se trouble *toujours*, et qu'alors il devient impossible de reconnaître nettement le moment où la réduction est complète, et par suite la méthode ne lui paraît pas applicable; au contraire, mes expériences ont montré que, lorsque pour faciliter la réduction on n'ajoute que très peu de solution de cuivre, le liquide une fois décoloré non seulement ne se trouble pas, mais encore reste parfaitement clair pendant quelques minutes, souvent même pendant longtemps après la décoloration, et j'ai constaté que, pour obtenir que la liqueur demeure claire, il suffit simplement d'arrêter la réaction à une teinte jaune faible, qui disparaît au bout de une ou deux minutes, parce que l'action de l'hyposulfite de sodium n'est pas instantanée. En titrant rapidement et sans interruption jusqu'à la décoloration du liquide, celui-ci se troublait toujours, par suite de la formation de sulfocyanure de cuivre; mais alors on avait toujours ajouté trop d'hyposulfite.

C'est pourquoi *Frésénius* recommande, aussitôt après la décoloration du liquide, d'y ajouter de l'empois d'amidon, puis avec une burette de la solution d'iode, jusqu'au moment où apparaît la couleur bleue de l'iodure d'amidon; comme maintenant la valeur chimique de la solution d'iode doit être connue, on apprend, d'après le volume employé de cette dernière liqueur, la quantité de solution d'hyposulfite ajoutée en trop, et, en retranchant cette quantité de la quantité employée en totalité on connaît le volume nécessaire pour la réduction du fer, et il est alors facile de calculer la proportion de ce dernier.

J'ai trouvé que la méthode d'*Oudemans* est d'une exécution facile et qu'elle conduit rapidement au but, et, comme j'ai eu à effectuer d'après cette méthode de nombreux essais, j'ai dressé il y a quelques années pour mon usage personnel les tables suivantes, à l'aide desquelles le calcul des analyses peut être fait très rapidement et dont on se sert de la même manière que celles déjà données précédemment :

Table I.

Titre de la solution d'hyposulfite pour 1 gr. de sel de Mohr = 0 gr. 14285 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 100 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,5	1,400	2,800	4,200	5,600	7,000	8,400	9,800	11,200	12,608	14,000
25,6	395	790	185	580	6,975	370	765	160	555	13,950
25,7	387	774	161	548	935	322	709	096	483	870
25,8	382	764	146	528	910	292	674	056	438	820
25,9	377	754	131	508	885	262	639	016	393	770
26,0	372	744	116	488	860	232	604	10,976	348	720
26,1	367	734	101	468	835	202	569	936	303	670
26,2	362	724	086	448	810	172	534	896	259	620
26,3	358	716	074	432	790	148	506	864	222	580
26,4	352	704	066	408	760	112	464	816	168	520
26,5	347	692	041	388	735	082	429	776	123	470
26,6	342	684	026	368	710	052	394	736	078	420
26,7	337	674	011	348	685	022	359	696	033	370
26,8	332	664	3,996	328	660	7,992	324	656	11,988	320
26,9	327	654	981	308	635	962	289	616	943	270
27,0	322	644	966	288	610	932	254	576	898	220
27,1	317	634	951	268	585	902	219	536	853	170
27,2	312	624	936	248	560	872	184	496	808	120
27,3	307	614	921	228	535	842	149	456	763	070
27,4	302	604	906	208	510	812	114	416	718	020
27,5	297	594	891	188	485	782	078	376	673	12,970
27,6	292	584	876	168	460	752	044	336	628	920
27,7	287	574	861	148	435	722	009	296	583	870

TABLE I (*suite*).

Titre de la solution d'hyposulfite pour 1 gr. de sel de Mohr = 0 gr. 14285 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 100 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,8	1,282	2,564	3,846	5,128	6,410	7,692	8,974	10,256	11,538	12,820
27,9	277	554	831	108	385	662	939	216	493	770
28,0	275	550	825	100	375	650	925	200	475	750
28,1	270	540	810	080	350	620	890	160	430	700
28,2	265	530	795	050	325	590	855	120	385	650
28,3	260	520	780	040	300	560	820	080	340	600
28,4	256	512	768	025	280	536	792	048	304	560
28,5	252	504	756	008	260	512	764	016	268	520
28,6	247	494	741	4,988	235	482	729	9,976	223	470
28,7	242	484	726	968	210	452	694	936	178	420
28,8	238	476	714	952	190	428	666	904	142	380
28,9	233	466	699	932	165	498	631	864	107	330
29,0	230	460	690	920	150	380	610	840	070	280
29,1	225	450	675	900	125	350	575	800	025	250
29,2	222	444	666	888	110	332	554	776	10,998	220
29,3	217	434	651	868	085	302	519	736	953	170
29,4	213	526	639	852	065	278	491	704	917	130
29,5	210	420	630	840	050	260	470	680	890	100
29,6	205	410	615	820	025	230	435	640	845	050
29,7	202	404	606	808	010	212	414	616	818	020
29,8	197	394	591	788	5,985	182	379	576	773	11,970
29,9	194	388	582	776	970	164	358	552	746	940
30,0	190	380	570	760	950	140	330	520	710	900

TABLE II.

Titre de la solution d'hyposulfite pour 1 gr. de sel de Mohr = 0 gr. 14285 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *protoxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 100 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,5	1,800	3,600	5,400	7,200	9,000	10,800	12,600	14,400	16,200	18,000
25,6	792	584	376	168	8,960	752	544	336	128	17,920
25,7	783	466	349	132	915	698	481	264	047	830
25,8	776	552	328	104	880	656	432	208	15,984	760
25,9	770	540	310	080	850	620	390	160	930	700
26,0	764	528	292	056	820	584	348	112	876	640
26,1	757	514	261	028	785	542	299	056	813	570
26,2	751	502	253	004	755	506	257	008	759	510
26,3	746	492	238	6,984	730	476	222	13,968	714	460
26,4	738	476	214	952	690	428	166	904	642	380
26,5	732	464	196	928	660	492	124	856	588	320
26,6	725	450	175	900	625	350	075	800	525	25
26,7	718	436	154	872	590	308	026	744	462	180
26,8	712	424	136	848	560	272	11,984	696	408	120
26,9	706	412	118	824	530	236	942	648	354	060
27,0	696	392	088	784	480	176	872	568	264	16,960
27,1	689	378	067	756	445	134	823	512	201	890
27,2	686	372	058	744	430	116	802	488	174	860
27,3	680	360	040	720	400	080	760	440	120	800
27,4	674	348	022	696	370	044	718	392	066	740
27,5	667	334	001	668	335	002	669	336	003	670
27,6	661	324	4,983	644	305	9,966	627	288	14,949	610
27,7	654	318	962	616	270	924	578	232	886	540

TABLE II (*suite*).

Titre de la solution d'hyposulfite pour 1 gr. de sel de Mohr = 0 gr. 14285 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *protoxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 100 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,8	1,647	3,294	4,941	6,588	8,235	9,8 2	11,529	13,176	14,823	16,470
27,9	641	282	923	564	205	846	487	128	769	410
28,0	639	278	917	556	185	834	473	112	731	390
28,1	632	264	896	528	160	792	424	056	688	320
28,2	626	252	878	504	130	756	382	008	634	260
28,3	620	240	860	480	100	720	320	12,960	580	200
28,4	615	230	845	460	075	690	305	920	535	150
28,5	607	214	821	428	035	642	249	856	463	070
28,6	601	202	803	404	005	606	207	808	409	010
28,7	596	192	788	384	7,980	576	172	768	364	15,960
28,8	591	182	773	364	955	546	137	728	319	910
28,9	585	170	755	340	925	510	095	680	265	850
29,0	581	162	743	324	905	496	067	648	229	810
29,1	575	150	725	300	875	450	025	600	175	750
29,2	571	142	713	284	855	426	10,997	568	139	710
29,3	564	128	692	256	820	384	948	512	076	640
29,4	559	118	677	236	795	354	913	472	031	590
29,5	555	110	665	220	775	330	885	440	13,995	550
29,6	549	098	647	196	745	294	843	392	941	490
29,7	545	090	635	180	725	270	815	360	905	450
29,8	538	076	614	152	690	238	766	304	842	380
29,9	535	070	605	140	675	210	745	280	815	350
30,0	530	060	590	120	650	180	710	240	770	300

TABLE III.

Titre de la solution d'hyposulfite pour 1 gr. de sel de Mohr = 0 gr. 14285 Fe, en centim. cubes.	Richesse centésimale en *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 100 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25,5	2,000	4,000	6,000	8,000	10,000	12,000	14,000	16,000	18,000	20,000
25,6	1,993	3,986	5,979	7,972	9,965	11,958	13,951	15,944	17,937	19,930
25,7	980	960	940	920	900	880	860	840	820	800
25,8	974	942	922	896	870	844	818	792	766	740
25,9	967	934	901	868	835	802	769	736	703	670
26,0	960	920	880	840	800	760	720	680	640	600
26,1	952	904	856	808	760	712	664	616	568	520
26,2	945	890	835	780	725	670	615	560	505	450
26,3	940	880	820	760	700	640	580	520	460	400
26,4	931	862	793	724	655	586	517	448	379	310
26,5	924	848	772	696	620	544	468	392	319	240
26,6	917	834	751	668	585	502	419	336	253	170
26,7	910	820	730	640	550	460	370	280	190	100
26,8	903	806	709	612	515	418	321	224	127	030
26,9	895	790	685	580	475	370	265	160	055	18,950
27,0	888	776	664	552	440	328	216	104	16,992	880
27,1	881	762	643	524	405	286	167	048	929	810
27,2	873	746	619	492	365	238	111	14,984	857	730
27,3	867	734	601	468	335	202	069	936	803	670
27,4	860	720	580	440	309	160	020	880	740	600
27,5	852	704	556	408	260	112	12,964	816	668	520
27,6	845	690	535	380	225	070	915	760	605	450
27,7	838	676	514	352	190	028	866	704	542	380

TABLE III (*suite*).

Titre de la solution d'hyposulfite pour 1 gr. de sel de Mohr = 0 gr. 14285 Fe, en centim. cubes.	Quantité pour 100 de *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution d'hyposulfite employés pour 100 centim. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 centim. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
27,8	1,831	3,662	5,493	7,324	9,155	10,986	12,817	14,648	16,479	18,310
27,9	824	648	472	296	120	944	768	592	416	240
28,0	821	642	463	284	105	926	747	568	389	210
28,1	814	628	442	256	070	884	698	512	326	140
28,2	807	614	421	228	035	842	649	456	263	070
28,3	800	600	400	200	000	800	600	400	200	000
28,4	793	586	379	172	8,965	758	551	344	137	17,930
28,5	788	576	364	152	940	728	516	304	092	880
28,6	781	562	343	124	905	686	467	248	028	810
28,7	774	548	322	096	870	644	418	192	15,996	740
28,8	768	536	304	072	840	608	370	144	912	680
28,9	761	522	283	044	805	566	[illegible]	088	849	610
29,0	757	514	271	028	785	542	[illegible]	056	813	570
29,1	750	500	250	000	750	500	250	000	750	500
29,2	745	490	235	6,980	725	470	215	13,960	705	450
29,3	738	476	214	952	690	428	166	904	642	380
29,4	733	466	199	932	665	398	131	864	597	330
29,5	728	456	184	912	640	368	096	824	552	280
29,6	721	442	163	884	605	326	047	768	489	210
29,7	717	434	151	868	585	302	019	736	453	170
29,8	710	420	130	840	550	260	11,970	680	390	100
29,9	705	410	115	820	525	230	935	640	345	050
30,0	700	400	100	800	500	200	900	600	300	000

III. Dosage du fer par le protochlorure d'étain. — Ce réactif, indiqué d'abord par *Kessler*, puis par *Penny*, et ensuite employé par *Weyl* pour le dosage du cuivre, donne de très bons résultats; la méthode est maintenant en usage dans un grand nombre d'usines, et *Frésénius* a perfectionné le procédé primitif, comme celui d'*Oudemans*, en employant la solution d'iode pour déterminer exactement la quantité de réactif ajoutée en excès.

Cette méthode repose également sur la réduction du peroxyde de fer, par conséquent sur la décoloration de la solution, mais sans l'emploi d'un indicateur :

$$Fe^2Cl^6 + SnCl^2 = 2FeCl^2 + SnCl^4.$$

La solution de protochlorure d'étain, dont nous connaissons déjà le mode de préparation (voy. p. 232), est étendue avec de l'eau de façon que 20 à 25 centimètres cubes correspondent à 0 gr. 5 de fer métallique, et son titre est déterminé avec une solution de peroyde de fer contenant une quantité connue de fer et préparée comme on l'a déjà dit. A cet effet, on porte à l'ébullition dans un ballon 50 centimètres cubes de solution de fer, puis on ajoute d'abord de l'acide chlorhydrique et ensuite de la solution de protochlorure d'étain jusqu'à décoloration complète de la liqueur; on refroidit la solution en plaçant le ballon dans l'eau; on ajoute un peu d'empois d'amidon, puis de la solution d'iode, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration bleue permanente; la quantité de solution d'iode employée pour produire cette réaction correspond à la quantité de protochlorure d'étain ajoutée en excès; on retranche alors cette dernière des centimètres cubes de solution d'étain versés dans la solution de fer. Pour connaître la valeur de la solution de protochlorure d'étain par rapport à la solution d'iode, on mélange 2 ou 3 centimètres cubes de solution de sel d'étain avec un peu d'empois d'amidon, 5 centimètres cubes d'eau, puis de la solution d'iode, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration bleue permanente; le protochlorure d'étain est oxydé par l'iode, d'après l'équation suivante :

$$2SnCl^2 + 4I = SnCl^4 + SnI^4.$$

Comme maintenant on connaît la valeur chimique du protochlorure d'étain, on peut analyser toute autre solution de fer; on dis-

sout dans l'acide chlorhydrique 2 grammes de la poudre du minerai, on étend la solution à 1/4 de litre, on en mesure 50 centimètres cubes, que l'on porte à l'ébullition, et l'on titre jusqu'à décoloration complète le liquide maintenu en ébullition.

Il vaut mieux opérer avec une solution un peu concentrée de protochlorure d'étain, et, à cause de la variabilité du titre de la solution d'étain, effectuer la détermination du titre immédiatement avant l'essai.

Frésénius [1] a indiqué un appareil pour la conservation du protochlorure d'étain dans les laboratoires où l'on en fait un fréquent usage. Cet appareil est représenté par la figure 141; *a* est un flacon contenant le protochlorure d'étain, *f* un siphon que l'on remplit en soufflant en *b*; la pince *g* étant fermée, on relie au tube *b* l'appareil *c* qui produit continuellement de l'acide carbonique; on débouche un peu le flacon et on chasse l'air par un courant d'acide carbonique, puis on ferme le flacon. L'examen de la figure suffit pour faire comprendre le mode de fonctionnement de l'appareil. En ouvrant la pince *g*, le liquide coule par le siphon *f* et est remplacé par l'acide carbonique que fournit le ballon *d*; quand on ferme *g*, le dégagement de l'acide carbonique cesse aussitôt que le liquide acide a été refoulé hors du ballon *d*. Le petit ballon plein de marbre est maintenu par une plaque de plâtre *h*.



Fig. 141. — Appareil pour la conservation du protochlorure d'étain.

Uelsmann, de Königshütte, dans la Silésie supérieure, prône cette

[1] *Analyse quantitative*, 4e édition française, p. 244.

méthode de dosage du fer, et moi-même j'ai déjà eu souvent l'occasion de constater l'exactitude des résultats qu'elle fournit ; je donnerai sur ce point des détails plus étendus à propos de la méthode de dosage du cuivre indiquée par *Weyl*.

J'ai également dressé, pour faciliter les calculs des résultats obtenus à l'aide de cette méthode, des tables que je donne dans les pages suivantes et pour l'usage desquelles, après ce qui a été dit pour les précédentes, il n'y a rien à ajouter.

La solution d'iode dans l'iodure de potassium contenait environ 0 gr. 01 d'iode par centimètre cube ; il n'est pas nécessaire de déterminer exactement sa teneur en iode. Comme dans cette méthode le fer doit être sous forme de peroxyde, il faut, lors de la détermination de la teneur totale en fer de la solution du minerai, si celle-ci renferme du protoxyde de fer, suroxyder ce dernier en ajoutant du chlorate de potassium et expulser ensuite le chlore par ébullition. Il est évident que l'on peut aussi déterminer à l'aide de cette méthode les deux degrés d'oxydation du fer.

Fr. Mohr [1] a indiqué un procédé de dosage du fer magnétique dans les basaltes et les roches analogues à l'aide du protochlorure d'étain.

[1] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 626.

Table I.

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 5 Fe.	Quantité pour 100 de *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 50 c. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 c. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20,0	6,25	12,50	18,75	25,00	31,25	37,50	43,75	50,00	56,25	62,50
20,1	20	40	60	24,80	00	20	40	49,60	55,80	00
20,2	17	34	51	68	30,85	02	19	36	53	61,70
20,3	15	30	45	60	75	36,90	05	20	35	50
20,4	12	24	36	48	60	72	42,84	48,96	08	20
20,5	08	16	24	32	40	48	56	64	54,72	60,80
20,6	07	14	21	28	35	42	49	56	63	70
20,7	04	08	14	16	20	24	30	32	36	40
20,8	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
20,9	5,98	11,96	17,94	23,92	29,90	35,88	41,86	47,84	53,82	59,80
21,0	96	92	88	84	80	76	72	68	64	60
21,1	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20
21,2	89	78	67	56	45	34	23	12	01	58,90
21,3	86	72	58	44	30	16	02	46,88	52,74	60
21,4	84	68	52	36	20	04	40,88	72	56	40
21,5	81	62	43	26	05	34,86	69	48	31	10
21,6	78	56	34	12	28,90	68	46	24	12	57,80
21,7	76	52	28	04	80	56	32	08	51,84	60
21,8	75	50	25	00	75	50	29	00	79	50
21,9	70	40	10	22,80	50	20	39,90	45,60	30	00
22,0	68	36	04	72	40	08	76	44	12	56,80
22,1	65	30	16,95	60	25	33,90	55	20	50,85	50
22,2	63	26	89	52	15	78	41	04	67	30
22,3	60	20	80	40	00	60	20	44,80	40	00
22,4	58	16	74	32	27,90	48	06	64	22	55,80
22,5	55	10	65	20	75	30	38,87	40	49,95	50

TABLE I (*suite*).

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 5 Fe.	Quantité pour 100 de *fer métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 50 c. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 c. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22,6	5,52	11,04	16,56	22,08	27,60	33,12	38,64	44,16	49,68	55,20
22,7	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
22,8	47	10,94	41	21,88	35	32,82	29	43,76	23	54,70
22,9	45	90	35	80	25	70	15	70	05	50
23,0	42	84	26	68	10	52	37,94	36	48,78	20
23,1	40	80	20	60	00	40	80	20	60	00
23,2	37	74	11	48	26,85	22	59	42,96	33	53,70
23,3	35	70	05	40	70	10	45	80	15	50
23,4	32	64	15,96	28	60	31,92	24	56	47,88	20
23,5	30	60	90	20	50	80	10	40	70	00
23,6	29	58	87	16	45	74	03	32	61	52,90
23,7	27	54	81	08	35	62	,89	16	43	70
23,8	25	50	75	00	25	50	75	00	25	50
23,9	22	44	66	20,88	10	32	54	41,76	46,98	20
24,0	20	40	60	80	00	20	40	60	80	00
24,1	18	36	54	72	25,90	08	22	44	62	51,80
24,2	16	32	48	64	80	30,96	12	28	44	60
24,3	14	28	42	56	70	84	35,98	12	26	40
24,4	12	24	36	48	60	72	84	40,96	08	20
24,5	10	20	30	40	50	60	70	80	45,90	10
24,6	08	16	24	32	40	48	56	64	72	50,80
24,7	06	12	18	24	30	36	42	48	54	60
24,8	04	08	12	16	20	24	30	32	36	40
24,9	02	04	06	08	10	12	14	16	18	20
25,0	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00

TABLE II.

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 5 Fe.	Quantité pour 100 de *protoxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 50 c. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 c. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20,0	8,03	16,06	24,09	32,12	40,15	48,18	56,21	64,24	72,27	80,30
20,1	7,96	15,92	23,88	31,84	39,80	47,75	55,72	63,68	71,64	79,60
20,2	93	86	79	72	65	58	51	64	37	30
20,3	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00
20,4	86	72	58	44	30	16	02	62,88	70,74	78,60
20,5	81	62	43	24	05	46,86	54,67	48	29	10
20,6	80	60	40	20	00	70	60	36	20	00
20,7	76	52	28	04	38,80	56	32	08	69,84	77,60
20,8	71	42	13	30,84	55	26	53,97	61,68	39	10
20,9	68	36	04	72	40	08	76	44	12	76,80
21,0	66	32	22,98	64	30	45,96	62	18	68,94	60
21,1	61	22	83	44	05	66	27	60,88	49	10
21,2	57	14	71	28	37,85	42	52,99	56	13	75,70
21,3	53	06	59	12	65	08	71	24	67,77	30
21,4	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
21,5	49	14,98	47	29,96	45	44,94	43	59,92	21	74,90
21,6	43	86	29	72	15	58	01	44	66,87	30
21,7	40	80	20	60	00	40	51,80	20	60	00
21,8	39	78	17	56	36,95	34	73	12	51	73,90
21,9	32	64	06	28	60	43,92	24	58,56	65,88	20
22,0	30	60	21,96	20	50	80	10	40	70	00
22,1	26	52	78	04	30	56	50,82	08	34	72,60
22,2	23	46	69	28,92	15	38	61	57,84	07	30
22,3	20	40	60	80	00	20	40	60	64,80	00
22,4	17	34	51	68	35,85	02	19	36	53	71,70
22,5	13	26	39	52	65	42,78	49,91	04	17	30

TABLE II (*suite*).

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 5 Fe.	Quantité pour 100 de *protoxyde de fer* correspondant aux cedtimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 50 c. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 c. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22,6	7,09	14,18	21,27	28,36	35,45	42,54	49,63	56,72	63,81	70,90
22,7	07	14	21	28	35	42	49	56	63	70
22,8	03	06	09	12	15	18	21	24	27	30
22,9	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
23,0	6,96	13,92	20,88	27,84	34,80	41,76	48,72	55,68	62,64	69,60
23,1	94	88	82	76	70	64	58	52	46	40
23,2	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00
23,3	87	74	61	48	35	22	09	54,96	61,83	68,70
23,4	84	68	52	36	20	04	47,88	72	56	40
23,5	81	62	43	24	05	40,86	67	48	29	10
23,6	80	60	40	20	00	80	60	40	20	00
23,7	77	54	31	08	33,85	62	39	16	60,93	67,70
23,8	75	50	25	00	75	50	25	00	75	50
23,9	71	42	13	26,84	55	26	46,97	53,68	39	10
24,0	68	36	04	72	40	08	76	44	12	66,80
24,1	66	32	19,98	64	30	39,96	62	28	59,94	60
24,2	63	26	89	52	15	78	41	04	67	30
24,3	60	20	80	40	00	60	20	52,80	40	00
24,4	58	16	74	32	32,90	48	06	64	22	65,80
24,5	55	10	65	20	75	30	45,85	40	58,95	50
24,6	53	06	59	12	66	18	71	24	77	30
24,7	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
24,8	47	12,94	41	25,88	35	38,82	29	51,76	23	64,70
24,9	45	90	35	80	25	70	15	60	05	50
25,0	42	84	26	68	10	52	44,94	36	57,78	20

Table III.

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 5 Fe	Quantité pour 100 de *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 50 c. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 c. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20,0	8,92	17,84	26,76	35,68	44,60	53,52	62,44	71,36	80,28	89,20
20,1	85	70	55	40	25	10	61,95	70,80	79,65	88,50
20,2	80	60	40	20	00	52,80	60	40	20	00
20,3	78	56	34	12	43,90	68	46	24	02	87,80
20,4	74	48	22	34,96	70	44	18	69,92	78,66	40
20,5	68	36	04	72	40	08	60,76	44	12	86,80
20,6	67	34	01	68	35	02	66	36	03	70
20,7	62	24	25,86	48	10	51,72	34	68,96	77,58	20
20,8	57	14	71	28	42,85	42	00	56	13	85,70
20,9	54	08	62	16	70	24	59,78	32	76,86	40
21,0	51	02	53	04	57	06	57	08	61	10
21,1	45	16,90	35	33,80	25	50,70	15	67,60	05	84,50
21,2	41	82	23	64	05	46	58,87	28	75,69	10
21,3	36	72	08	44	41,80	16	52	66,88	22	83,60
21,4	34	68	02	36	70	04	38	72	06	40
21,5	30	60	24,90	20	50	49,80	10	40	74,70	00
21,6	25	50	75	00	25	50	57,75	00	25	82,50
21,7	22	44	66	32,88	10	32	54	65,76	73,98	20
21,8	21	42	63	84	05	26	47	68	80	10
21,9	14	28	42	56	40,70	48,84	56,98	12	26	81,40
22,0	11	22	33	44	55	66	77	64,88	72,99	10
22,1	07	14	21	28	35	42	49	56	63	80,70
22,2	04	08	12	16	20	24	28	32	36	40
22,3	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
22,4	7,96	15,92	23,88	31,84	39,80	47,76	55,72	63,68	71,64	79,60
22,5	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20

TABLE III (*suite*).

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 5 Fe.	Quantité pour 100 de *peroxyde de fer* correspondant aux centimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 50 c. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 c. cubes).								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
22,6	7,88	15,76	23,64	31,52	39,40	47,28	55,16	63,04	70,92	78,80
22,7	85	70	55	40	25	10	54,95	62,80	65	50
22,8	81	62	43	24	15	46,86	67	48	39	10
22,9	78	56	34	12	38,90	68	46	24	02	77,80
23,0	74	48	22	30,96	70	44	18	61,92	69,66	40
23,1	71	42	13	84	55	26	53,97	68	39	10
23,2	67	34	01	68	35	02	69	36	03	76,70
23,3	64	28	22,92	56	20	45,84	48	12	68,76	40
23,4	60	20	80	40	00	60	20	60,88	40	00
23,5	57	14	71	28	37,85	42	52,98	56	13	75,70
23,6	55	10	65	20	75	30	85	40	67,95	50
23,7	52	04	56	12	60	12	68	24	72	20
23,8	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00
23,9	45	14,90	35	29,80	25	44,70	15	59,60	05	74,50
24,0	42	84	26	68	10	52	51,94	36	66,78	20
24,1	40	80	20	60	00	40	80	20	60	00
24,2	37	74	11	48	36,85	22	59	58,96	33	73,70
24,3	34	68	02	36	70	04	38	72	06	40
24,4	31	62	21,93	24	55	43,86	17	48	65,79	10
24,5	28	56	84	12	40	68	50,96	24	52	72,80
24,6	25	50	75	00	25	50	75	00	25	50
24,7	22	44	66	28,88	10	32	54	57,76	64,98	20
24,8	20	40	60	80	00	20	40	60	80	00
24,9	17	34	51	68	35,85	02	19	36	53	71,70
25,0	14	28	42	56	70	42,84	49,98	12	26	40

IV. Dosage du fer par le protochlorure de cuivre. — Cette méthode, indiquée par *Winkler* [1], repose sur la réduction instantanée des sels de peroxyde de fer à toutes les températures par le protochlorure de cuivre, réaction dans laquelle la solution primitivement jaune devient bleuâtre :

$$2CuCl + Fe^2Cl^6 = 2CuCl^2 + 2FeCl^2.$$

Mais, comme la réaction finale ne se manifeste pas d'une manière bien évidente, on se sert comme indicateur de sulfocyanure de potassium ; on doit pouvoir reconnaître nettement la décoloration complète de la solution, et un léger excès de sulfocyanure de potassium produit un trouble dû à la séparation de sulfocyanure de cuivre.

Mais *Hock* et *Clemm* [2] ont trouvé que les deux phénomènes qui doivent indiquer la fin de la réduction du perchlorure de fer ne se manifestent pas en même temps, et, avec des richesses en fer égales, la quantité de protochlorure de cuivre employée augmente avec la dilution du liquide, et en outre elle diminue à mesure qu'on ajoute une quantité plus grande de sulfocyanure de potassium ; il suit de là que les résultats fournis par cette méthode ne sont pas concordants, et ils ne le deviennent que lorsque pour la détermination du titre et le titrage de la solution de la substance à essayer on a opéré exactement dans les mêmes conditions (c'est-à-dire en employant les mêmes quantités de liquide, d'acide et de sulfocyanure de potassium) et en considérant le trouble de la solution comme indiquant la réaction finale. Mais le plus grand inconvénient que présente cette méthode est l'altération trop rapide de la solution de protochlorure de cuivre.

D'autres méthodes volumétriques de dosage du fer ont été indiquées par *Kremers* et par *Mittenzwei* [3].

Kremers réduit le fer à l'état de peroxyde en solution acétique par l'hyposulfite de sodium ; il essaie avec le sulfocyanure de potassium, et par titrage avec la solution d'iode et d'amidon il détermine la quantité du réducteur ajoutée en excès.

[1] Frésénius, *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IV, p. 423.
[2] *Ibid.*, t. V, p. 325.
[3] *Ibid.*, t. I et III, p. 214 et 371.

Mittenzwei dose le fer sous forme de protoxyde en mesurant le volume d'oxygène nécessaire pour son oxydation.

Essais de fer par la méthode colorimétrique.

Une méthode colorimétrique pour le dosage du fer a été indiquée par *Morell* [1]; mais, comme elle ne donne avec quelque exactitude les richesses centésimales qu'en nombre entiers, elle ne peut être employée que pour des essais approximatifs et la distinction de minerais riches et pauvres entre eux, mais elle ne peut pas servir pour la détermination de la teneur réelle. Cette méthode repose sur la coloration produite par l'iode qui est mis en liberté lorsqu'on réduit du perchlorure de fer par l'iode.

Hérapath a fait connaître une méthode analogue, dans laquelle le sulfocyanure de potassium est employé comme matière colorante ; mais cette méthode, perfectionnée plus tard par *Ragsky*, ne donne pas de meilleurs résultats que la précédente.

Essais de fer par la méthode pondérale.

MÉTHODE DE FUCHS. — Cette méthode repose sur la propriété que possède l'acide chlorhydrique étendu (chimiquement pur) de ne pas dissoudre le cuivre à l'abri du contact de l'air; mais, lorsqu'on met du cuivre en contact avec une solution de perchlorure de fer, le cuivre se dissout sous forme de protochlorure, et en même temps le perchlorure de fer est réduit en protochlorure :

$$Fe^2Cl^6 + 2Cu = 2FeCl^2 + 2CuCl.$$

Par conséquent, deux atomes de cuivre correspondent à deux atomes de fer dans un atome de peroxyde de fer ; le poids atomique simple du cuivre est donc au poids atomique simple du fer comme la quantité du cuivre dissous $m : x$, c'est-à-dire

$$63{,}4 : 56 = m : x, \text{ et } x = \textit{fer métallique},$$

ou : le double poids atomique du cuivre est au poids atomique

[1] *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XIV, p. 390.

simple du peroxyde de fer comme la quantité du cuivre dissous *m* est à *y*, par conséquent :

$$126,8 : 160 = m : y, \text{ et } y = \textit{peroxyde de fer}.$$

Les minerais de fer et autres substances que l'on veut essayer d'après la méthode de *Fuchs* ne doivent pas contenir d'acide arsénique, d'acide titanique, des oxydes élevés du manganèse, parce que tous ces corps sont, comme le peroxyde de fer, réduits par le cuivre, ce qui fait que la perte en cuivre est plus grande que celle qui correspond au peroxyde de fer présent; dans ces circonstances, on obtient des résultats trop élevés.

Cette méthode exige beaucoup de temps pour sa mise en pratique ; l'ébullition de la solution avec le cuivre notamment doit être longtemps continuée, et je n'ai obtenu des résultats approximativement exacts qu'en soumettant à l'essai de petites quantités de substance [1].

Pratique de l'essai. — On pèse 2 ou 3 grammes du minerai pulvérisé et desséché, et on le décompose par l'acide chlorhydrique concentré dans un ballon d'environ 300 centimètres cubes de capacité et muni d'un bouchon dans lequel est fixé un tube de verre étiré en pointe (fig. 142). Comme, d'après la théorie, le fer doit se trouver en solution sous forme de peroxyde, on ajoute, aussitôt le minerai désagrégé, quelques petits cristaux de chlorate de potassium, afin de suroxyder le fer qui se trouve en dissolution à l'état d'oxydule, et, faisant bouillir, on expulse tout le chlore libre de la solution ; on ajoute ensuite, si c'est nécessaire, encore un peu d'acide chlorhydrique, on remplit le ballon à moitié avec de l'eau chaude et l'on porte à l'ébullition. Aussitôt que le liquide est en ébullition, on introduit rapidement dans le ballon une lame de cuivre exactement pesée et bien décapée, on bouche rapidement et l'on fait encore bouillir ; la lame de cuivre doit peser environ 10 à 12 grammes ; elle doit toujours être complètement couverte par le liquide en ébullition. On continue de faire bouillir jusqu'à ce

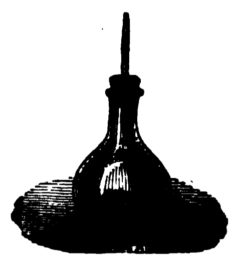


Fig. 142. — Dosage du fer d'après Fuchs.

[1] Löwe (*Erdmann's Journal*, t. LXI, p. 127), König (*Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, t. CLVIII, p. 70) et d'autres ont obtenu des résultats satisfaisants.

que la solution, de jaune qu'elle était d'abord, soit devenue verte, puis incolore ou vert bleu pâle, changement de couleur qui indique que la réduction du peroxyde de fer (du perchlorure de fer) en protoxyde est complète. Si, par suite d'un trop grande évaporation du liquide, le cuivre menaçait de ne plus être entièrement couvert par la solution, il faudrait ajouter dans le liquide bouillant un peu d'acide chlorhydrique chaud. Il ne faut employer que très peu de chlorate de potassium pour l'oxydation du minerai, parce que, lorsqu'on l'ajoute dans le ballon, il se produit une vive effervescence, qui peut facilement entraîner des pertes.

Pendant l'ébullition, le cuivre a perdu de son poids primitif une quantité correspondante au peroxyde de fer présent; lorsque la solution est devenue incolore ou que la légère teinte vert bleu qu'elle prend vers la fin ne change plus ou disparaît, on remplit le ballon avec de l'eau bouillante, puis on verse son contenu dans une capsule de porcelaine, on lave plusieurs fois à l'eau pure le cuivre tombé dans la capsule, et en frottant légèrement avec les doigts on enlève l'enduit noir qui recouvre le métal. On sèche alors le cuivre d'abord entre des feuilles de papier buvard, puis au bain-marie, et on le pèse; avec la perte de poids constatée (m), on calcule la teneur en fer ou en peroxyde de fer.

Dosage du protoxyde de fer à côté du peroxyde. — Pour trouver combien un minerai contient de chacun des deux degrés d'oxydation du fer, il est nécessaire de faire deux essais. L'un est exécuté exactement comme il vient d'être dit, et la teneur totale en fer de la substance est ainsi déterminée; l'autre essai est effectué sans addition de chlorate de potassium, de sorte qu'il ne fait connaître que la quantité de fer qui se trouvait sous forme de peroxyde; dans cette expérience, la perte en cuivre est par suite plus faible que dans la première. En retranchant de la teneur en fer trouvée en premier lieu le fer métallique correspondant à la quantité du peroxyde indiquée par le second essai, on obtient la proportion de fer qui se trouvait sous forme de protoxyde. En multipliant par $\frac{9}{7}$ le fer sous forme d'oxydule, on trouve la proportion de ce dernier, et le fer sous forme de peroxyde multiplié $\frac{10}{7}$ = le peroxyde de fer.

Toutes les méthodes de dosage du fer mentionnées jusqu'ici, ainsi que toutes celles dont il sera question à propos des autres

métaux, ne font connaître que la teneur en l'élément le plus important, celui qu'il s'agit d'extraire, mais elles ne donnent aucune indication sur la nature du minerai, etc. Il est cependant absolument indispensable pour la bonne direction du traitement métallurgique de connaître exactement la composition du minerai, et l'on ne peut être renseigné sur ce point que par une analyse chimique complète, dont la description sort du cadre de cet ouvrage[1].

Essai du fer.

Jusqu'à présent, l'essai des métaux n'a pas été traité dans les ouvrages de docimasie, et on le considère comme appartenant à l'analyse chimique. L'essayeur a cependant souvent l'occasion d'effectuer de pareilles recherches, dont le but principal est toujours de déterminer les substances étrangères contenues dans un métal, en tant que ces substances ont une action nuisible sur les propriétés du métal, afin de recueillir des indications relativement au traitement des matières brutes et de préparer un produit commercial de la qualité désirée. Je traite moi-même ce sujet dans mes leçons, et, en faisant connaître les méthodes suivies pour ces recherches, je ne crois répondre qu'à une nécessité qui se fait de plus en plus sentir; les traités de chimie analytique s'occupent de cet objet, mais les ouvrages de docimasie n'en font pas mention, et cependant il offre pour le métallurgiste un intérêt très grand. J'ai admis dans ce livre les procédés de dosage les meilleurs et les plus usités, et j'ai indiqué aussi la marche à suivre pour l'essai qualitatif des métaux.

Les substances qui se rencontrent dans presque tous les minerais de fer et qui exercent de l'influence sur les qualités du fer sont : le *carbone*, le *silicium*, le *soufre*, le *phosphore* et le *manganèse;* le *cuivre* et l'*arsenic*, qui s'y trouvent plus rarement, sont cependant tout aussi importants, à cause de leur influence nuisible.

Dosage du carbone. — Le *carbone* se rencontre dans le fer sous deux formes différentes : à l'état de *graphite* ou *libre* et à l'état de *carbone chimiquement combiné*. La détermination de ces deux formes

[1] Voyez pour l'analyse complète des minerais de fer : Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition française, p. 853, et E. Fleischer, *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduit par L. Gautier, p. 339.

de carbone se fait en deux opérations : dans l'une, on dose le carbone total, et dans l'autre seulement le carbone libre, et, en retranchant ce dernier du carbone total, on trouve le carbone combiné.

Dosage du graphite. — On pèse exactement 3 à 5 grammes de la substance (fer ou fonte) réduite en limaille ou en copeaux; on y ajoute dans un gobelet de verre de l'acide chlorhydrique étendu, et on laisse digérer à une température moyenne, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; on étend, on laisse reposer, on décante avec précaution le plus possible de la liqueur surnageante, puis on fait digérer le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on décante comme précédemment, on filtre sur de l'amiante, et enfin on fait bouillir le résidu avec de la potasse caustique, après quoi on laisse encore reposer, on décante, on étend et enfin on filtre sur de l'amiante. Le résidu resté sur le filtre est lavé d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec de l'acide chlorhydrique concentré, ensuite avec de l'alcool et enfin avec de l'éther; il est ensuite bien desséché et brûlé dans une nacelle de platine ou de porcelaine au milieu d'un courant d'oxygène, comme lorsqu'il s'agit d'une analyse élémentaire.

Des recherches récentes ont montré que, comme la fonte, l'*acier non trempé* contient aussi du graphite.

Rieman [1] a trouvé que, lorsqu'on dissout lentement sans chauffer de l'acier non trempé en morceaux, il reste un résidu charbonneux, qui ne disparaît pas par ébullition et paraît consister en carbone avec une trace de graphite. *Caron* est arrivé au même résultat. L'acier trempé ne laisse pas de résidu.

Dosage du carbone total. — On pèse de nouveau 2 grammes de la substance à essayer préalablement réduite en morceaux assez petits; on met l'essai dans un gobelet de verre et on l'y arrose avec une solution concentrée de bichlorure de cuivre et de sodium; ce sel cristallise facilement, et il peut être obtenu facilement à l'état pur; lors de la dissolution, il ne se dégage pas d'hydrocarbures, et en outre il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le cuivre séparé, parce que, en employant une grande quantité du sel double en solution concentrée et opérant à chaud, il arrive fréquemment qu'il ne se dépose pas de cuivre métallique, mais il se forme immédiatement du protochorure de cuivre, qui reste en dissolution sous forme de sel double, et pour favoriser la

[1] *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. IV, p. 159.

séparation de ce dernier, on peut ajouter, à la solution un peu de sel marin.

M. Creath [1] recommande le chlorure double de cuivre et d'ammonium, qui agit plus énergiquement, de sorte que la dissolution du fer a lieu plus rapidement, ce que j'ai pu constater par moi-même, bien que la dissolution ne soit pas aussi rapide que l'indique *Creath*; cependant 5 grammes de fer ont été dissous par ce sel dans l'espace de quatre heures, tandis qu'avec le chlorure de cuivre et de sodium la digestion exige un jour et même plus.

La dissolution terminée, on laisse reposer, on filtre sur de l'amiante, on lave exactement comme on l'a dit précédemment et on dessèche; le résidu sec est ensuite brûlé dans un courant d'oxygène.

On peut aussi placer le fer directement dans la nacelle et le brûler dans l'oxygène, mais il faut alors que le métal ait été préalablement divisé aussi finement que possible et tamisé, ce qui n'est pas possible avec toutes les sortes de fer. Si le fer à essayer contient du soufre, il se forme aussi, lors de la combustion, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, qui se dégagent avec l'acide carbonique et sont également absorbés par la lessive de potasse; en pareil cas, on place entre le tube à combustion et le tube à chlorure de calcium un tube en U contenant du verre humecté avec une solution d'acide chromique.

Ullgreen [2] a indiqué la méthode suivante pour le dosage du carbone total : Dans un gobelet de verre contenant une solution de 10 grammes de sulfate de cuivre dans 50 grammes d'eau, on fait digérer, à une douce chaleur et en remuant, 2 grammes de la substance à essayer réduite en poudre ou en copeaux; quand le fer est dissous, on laisse déposer et on décante avec précaution; on verse le résidu, aussi bien le liquide trouble que la partie solide, dans le ballon *a* (fig. 143), en y faisant tomber les parcelles qui resteraient adhérentes aux parois, mais avec le moins d'eau possible, de façon que le volume du liquide soit au plus de 25 centimètres cubes. On verse ensuite dans le ballon 40 à 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on ajoute après refroidissement 8 grammes d'acide chromique cristallisé, on ferme le ballon, et à l'aide d'un tube en caoutchouc on le réunit au tube renflé *e*; on

[1] *Dingler's Journal*, t. CCXXV, p. 369.
[2] *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. II, p. 430.

de carbone se fait en deux opérations : dans l'une, on dose le carbone total, et dans l'autre seulement le carbone libre, et, en retranchant ce dernier du carbone total, on trouve le carbone combiné.

Dosage du graphite. — On pèse exactement 3 à 5 grammes de la substance (fer ou fonte) réduite en limaille ou en copeaux ; on y ajoute dans un gobelet de verre de l'acide chlorhydrique étendu, et on laisse digérer à une température moyenne, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ; on étend, on laisse reposer, on décante avec précaution le plus possible de la liqueur surnageante, puis on fait digérer le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on décante comme précédemment, on filtre sur de l'amiante, et enfin on fait bouillir le résidu avec de la potasse caustique, après quoi on laisse encore reposer, on décante, on étend et enfin on filtre sur de l'amiante. Le résidu resté sur le filtre est lavé d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec de l'acide chlorhydrique concentré, ensuite avec de l'alcool et enfin avec de l'éther ; il est ensuite bien desséché et brûlé dans une nacelle de platine ou de porcelaine au milieu d'un courant d'oxygène, comme lorsqu'il s'agit d'une analyse élémentaire.

Des recherches récentes ont montré que, comme la fonte, l'*acier non trempé* contient aussi du graphite.

Rieman [1] a trouvé que, lorsqu'on dissout lentement sans chauffer de l'acier non trempé en morceaux, il reste un résidu charbonneux, qui ne disparaît pas par ébullition et paraît consister en carbone avec une trace de graphite. *Caron* est arrivé au même résultat. L'acier trempé ne laisse pas de résidu.

Dosage du carbone total. — On pèse de nouveau 2 grammes de la substance à essayer préalablement réduite en morceaux assez petits ; on met l'essai dans un gobelet de verre et on l'y arrose avec une solution concentrée de bichlorure de cuivre et de sodium ; ce sel cristallise facilement, et il peut être obtenu facilement à l'état pur ; lors de la dissolution, il ne se dégage pas d'hydrocarbures, et en outre il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le cuivre séparé, parce que, en employant une grande quantité du sel double en solution concentrée et opérant à chaud, il arrive fréquemment qu'il ne se dépose pas de cuivre métallique, mais il se forme immédiatement du protochorure de cuivre, qui reste en dissolution sous forme de sel double, et pour favoriser la

[1] *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. IV, p. 159.

séparation de ce dernier, on peut ajouter, à la solution un peu de sel marin.

M. Creath[1] recommande le chlorure double de cuivre et d'ammonium, qui agit plus énergiquement, de sorte que la dissolution du fer a lieu plus rapidement, ce que j'ai pu constater par moi-même, bien que la dissolution ne soit pas aussi rapide que l'indique *Creath*; cependant 5 grammes de fer ont été dissous par ce sel dans l'espace de quatre heures, tandis qu'avec le chlorure de cuivre et de sodium la digestion exige un jour et même plus.

La dissolution terminée, on laisse reposer, on filtre sur de l'amiante, on lave exactement comme on l'a dit précédemment et on dessèche; le résidu sec est ensuite brûlé dans un courant d'oxygène.

On peut aussi placer le fer directement dans la nacelle et le brûler dans l'oxygène, mais il faut alors que le métal ait été préalablement divisé aussi finement que possible et tamisé, ce qui n'est pas possible avec toutes les sortes de fer. Si le fer à essayer contient du soufre, il se forme aussi, lors de la combustion, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, qui se dégagent avec l'acide carbonique et sont également absorbés par la lessive de potasse; en pareil cas, on place entre le tube à combustion et le tube à chlorure de calcium un tube en U contenant du verre humecté avec une solution d'acide chromique.

Ullgreen[2] a indiqué la méthode suivante pour le dosage du carbone total : Dans un gobelet de verre contenant une solution de 10 grammes de sulfate de cuivre dans 50 grammes d'eau, on fait digérer, à une douce chaleur et en remuant, 2 grammes de la substance à essayer réduite en poudre ou en copeaux; quand le fer est dissous, on laisse déposer et on décante avec précaution; on verse le résidu, aussi bien le liquide trouble que la partie solide, dans le ballon *a* (fig. 143), en y faisant tomber les parcelles qui resteraient adhérentes aux parois, mais avec le moins d'eau possible, de façon que le volume du liquide soit au plus de 25 centimètres cubes. On verse ensuite dans le ballon 40 à 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on ajoute après refroidissement 8 grammes d'acide chromique cristallisé, on ferme le ballon, et à l'aide d'un tube en caoutchouc on le réunit au tube renflé *e*; on

[1] *Dingler's Journal*, t. CCXXV, p. 369.
[2] *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. II, p. 430.

chauffe alors jusqu'à ce que le mélange menace de déborder: après quoi on abaisse un peu la température, et on la maintient uniforme tant que le dégagement gazeux se fait avec vivacité; on ne l'élève que lorsque le dégagement diminue et que des vapeurs blanches commencent à s'élever dans le réfrigérant *e*, et on continue de faire bouillir jusqu'à ce que le dégagement ait perdu presque toute son intensité. Maintenant, on met le tube *k* en communication avec un aspirateur, dont on ouvre un peu le

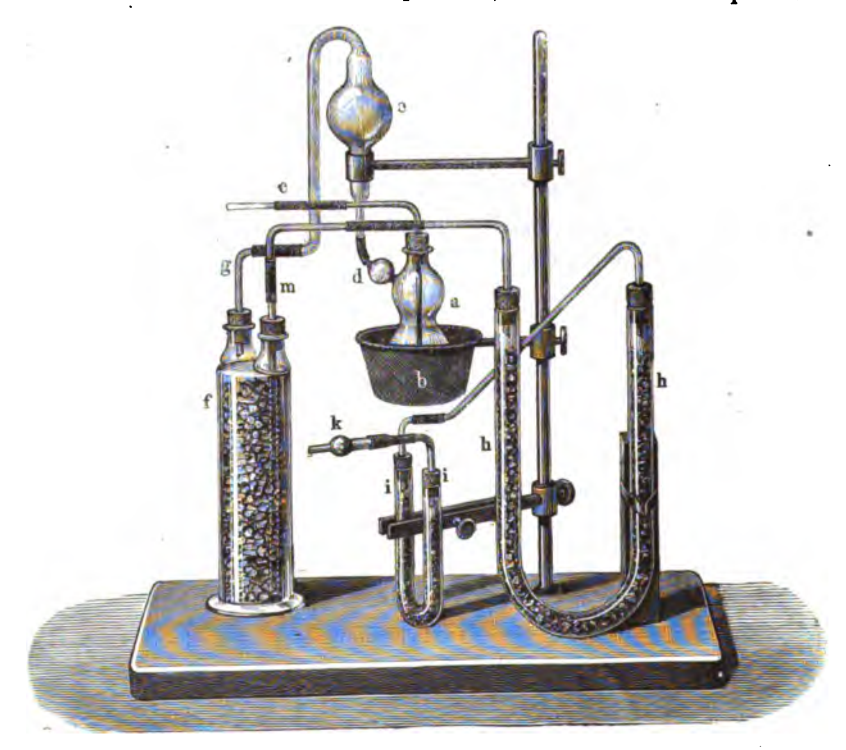


Fig. 143. — Appareil pour le dosage du carbone total dans le fer.

robinet avant d'unir le tube *e* au tube à potasse; on ouvre alors un peu plus le robinet de l'aspirateur, et, après avoir laissé couler 5 à 6 litres d'eau avec une vitesse telle qu'il passe environ deux bulles d'air par seconde dans le liquide *a*, tout l'acide carbonique est arrivé dans le tube à potasse *i*, on pèse celui-ci après le refroidissement, puis on le remet en place, on y fait encore passer de l'air dépourvu d'acide carbonique, et l'on pèse de nouveau, pour voir s'il n'a pas augmenté de poids.

Pour les substances organiques, 1 gramme suffit pour l'essai, et l'on emploie alors 16 grammes 6 d'acide chromique *cristallisé* et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique; mais on ne peut obtenir à l'aide de cette méthode que la *teneur totale en carbone*.

L'appareil nécessaire pour cette expérience est représenté par la figure 143. Le ballon *a* a une capacité d'environ 150 centimètres cubes, il repose dans un panier en toile métallique; le tube *c* porte un tube en caoutchouc, et celui-ci est fermé pendant l'opération à l'aide d'une baguette de verre, que l'on remplace par un appareil à potasse quand, l'expérience terminée, on aspire un courant d'air dans l'appareil afin d'en expulser l'acide carbonique; *e* est un tube à boule de 70 à 80 centimètres cubes de capacité, qui est fixé sur le tube *d*, dont le ballon est muni latéralement; il est destiné à condenser la plus grande partie de la vapeur d'eau. Le cylindre *f*, d'environ 1/4 de litre, contient de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et avec lequel on l'a fait chauffer; le tube *g* dépasse à peine le bouchon en dessous, tandis que le tube *m* plonge jusqu'au fond du cylindre; *h* est un tube à chlorure de calcium de 60 centimètres de longueur; enfin *i* est le tube à absorption : il est rempli de pierre ponce imbibée de lessive de potasse, et il a été pesé avant l'expérience; pendant l'opération, on le réunit à un petit tube témoin *k* plein de potasse.

Pour préparer la *ponce potassique*, on dissout 1 partie d'hydrate de potasse dans 3 ou 4 parties d'eau; on chauffe la dissolution dans un vase en fer, et, en la maintenant à une température un peu supérieure à 100°, on y jette des morceaux de pierre ponce concassée, jusqu'à ce que le mélange forme une masse presque sèche : on met celle-ci, lorsquelle est encore chaude, dans un flacon à l'émeri, et on l'agite jusqu'à ce que les morceaux n'adhèrent plus entre eux. La ponce potassique est introduite encore chaude dans le tube *i*.

A cette méthode se rattache le procédé indiqué par *Wöhler* pour le dosage du carbone dans les fers, procédé dans lequel le fer est d'abord décomposé par un courant de gaz chlore, que l'on a préalablement lavé dans l'eau, puis fait passer à travers un tube rempli de ponce sulfurique. Lorsque tout le perchlorure de fer est volatilisé, il ne reste plus que le charbon, que l'on brûle dans un courant d'oxygène.

D'après ce procédé, l'expérience est terminée en deux ou trois

heures, et le fer soumis à l'essai n'a pas besoin d'être très divisé. Dans une nacelle en porcelaine, on met environ 5 grammes de fer exactement pesé et on introduit la nacelle dans un tube à combustion d'environ 90 centimètres de longueur, de façon qu'elle se trouve à peu près à 2 centimètres de distance de l'extrémité antérieure du tube; ce dernier ayant été placé dans un fourneau à combustion, on y fait passer un courant de gaz chlore, et l'on chauffe au rouge sombre la portion du tube où se trouve la nacelle et un peu derrière celle-ci; on fait absorber le chlore en excès dans un appareil contenant une lessive de potasse et placé à la sortie du courant gazeux. Dès qu'il ne se volatilise plus de perchlorure de fer, on fait passer un courant d'air sec, jusqu'à ce que la nacelle soit refroidie, et on introduit celle-ci dans l'appareil à combustion.

Décomposition du fer par le bichlorure de mercure. — D'après *Boussingault* [1], le fer à essayer, réduit en poudre ou en copeaux (une très grande division n'est pas nécessaire), est mélangé avec quinze fois son poids de bichlorure de mercure, puis avec une quantité d'eau suffisante pour former une pâte claire, que l'on triture pendant une demi-heure dans un mortier d'agate; on étend, puis on verse dans un gobelet de verre et on fait digérer pendant une heure à une température de 80 à 100°; on jette sur un filtre et on lave à l'eau chaude. Le protochlorure de mercure est desséché dans un bain d'air, puis mis dans une nacelle en platine, et celle-ci est introduite dans un tube de verre en communication avec un appareil à hydrogène; ou chauffe graduellement dans le courant de gaz jusqu'au rouge sombre, le protochlorure de mercure se volatilise sans se décomposer; après le refroidissement, on pèse la nacelle. Le charbon provenant de la fonte blanche, du fer ou de l'acier s'allume très facilement; il est volumineux et brûle comme l'amadou. On introduit la nacelle dans le tube à combustion, et, la combustion effectuée et la nacelle refroidie, on pèse de nouveau. La différence des deux pesées, ainsi que l'augmentation de poids de l'appareil à potasse après la combustion indique la teneur en carbone du fer essayé.

Ryder [2] se sert du magnétisme pour la détermination du carbone dans le fer : après avoir aimanté le fer, il observe la déviation que

[1] *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 873.
[2] *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1877, p. 58.

ce métal produit sur un indicateur qu'il décrit avec détails dans son mémoire. En comparant ces déviations à celles que donnent des morceaux de fer de richesse en carbone connue et préalablement aimantés, on doit pouvoir déterminer la teneur en carbone du fer soumis à l'essai.

Weyl [1] a indiqué pour le dosage du carbone dans les fers un procédé électrolytique qui convient pour l'essai de morceaux entiers, et le charbon reste avec la forme qu'avait le morceau de fer avant l'expérience; mais, d'après *Riemann* [2], cette méthode donnerait des résultats inexacts.

Dosage du carbone chimiquement combiné (amorphe). — Le carbone chimiquement combiné donne aux solutions de fer dans l'acide azotique une couleur brune particulière, sur laquelle est basée la *méthode colorimétrique* imaginée par *Eggertz* pour le dosage du carbone combiné. Cette méthode offre l'avantage de conduire à un résultat dans un temps relativement court et de permettre d'effectuer plusieurs essais en même temps; on obtient de cette façon des indications tout à fait suffisantes pour la pratique.

Plus un fer renferme de carbone chimiquement combiné, plus est foncée sa solution dans l'acide azotique, et l'on admet que des volumes égaux de liquides offrant la même coloration contiennent des quantités égales de carbone combiné. L'essai est d'autant plus exact que la teneur en carbone est plus faible; cependant il n'es pas possible de déterminer une teneur inférieure à 0,15 pour 100; c'est pourquoi la méthode n'est pas applicable à l'essai des fers mous. Mais elle est tout à fait convenable pour le dosage du carbone dans l'acier et les espèces dures du fer doux, et elle est surtout employée dans les analyses de l'acier Bessemer.

Pour mettre cette méthode en pratique, il est nécessaire d'avoir une solution normale dont la teneur en carbone dans un volume déterminé est connue; la couleur de cette solution sert comme terme de comparaison. Pour la préparer, on détermine la teneur en carbone d'un acier par combution dans un courant d'oxygène, et sur une balance bien sensible on pèse 0 gr. 10 de cet acier réduit en limaille et tamisé. On fait tomber la quantité pesée dans un tube d'essai, où l'on a versé préalablement à l'aide d'une pipette 2 à 5 centimètres cubes d'acide azotique exempt de chlore et d'un poids

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie,* t. I, p. 112 et 250.
[2] *Ibid.*, t. III, p. 336.

spécifique de 1,2; lorsque la première réaction est passée, on place le tube dans un bain-marie, et on l'y laisse pendant deux ou trois heures, en ayant soin de ne pas élever la température au-dessus de 80°. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on plonge le tube dans un vase contenant de l'eau froide, on laisse refroidir et l'on filtre, s'il s'est déposé un peu de graphite; on reçoit le liquide dans une burette graduée, où on l'étend avec une quantité d'eau distillée suffisante pour que chaque centimètre cube corresponde à 0,1 pour 100 de carbone, c'est-à-dire que l'on étend à un nombre de centimètres cubes égal aux dixièmes pour 100 de carbone de l'acier. Plus l'acier contient de carbone, plus il faut d'acide pour le dissoudre.

Il s'agit maintenant de conserver la solution normale ainsi obtenue; mais celle-ci est facilement altérable; avec le temps, le plus souvent au bout de vingt-quatre heures, elle devient plus pâle, changement qui est dû principalement à l'action de la lumière, bien que la couleur de solutions normales conservées dans l'obscurité perde très promptement de son intensité et qu'elles deviennent par suite impropres à servir pour d'autres déterminations. C'est pour cela que l'on a recommandé de préparer des solutions normales avec du sucre caramélisé, que l'on dissout dans de l'alcool étendu d'eau, et, après avoir donné à la solution la nuance voulue, on l'enferme dans des tubes de verre fermés à la lampe, où elle se conserve longtemps sans altération. Au lieu des solutions normales colorées, *Morell*[1] emploie le verre coloré en jaune brunâtre par de l'oxyde d'argent, et, si l'on ne peut pas arriver directement à la coloration exacte, on enduit l'un des côtés du verre avec une solution de carmin, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la teinte désirée.

Cependant il vaut toujours mieux préparer à chaque fois en même temps que la solution normale la solution des substances à essayer ou plusieurs solutions s'il s'agit de soumettre à l'essai plusieurs échantillons; de cette façon, les liqueurs étant obtenues tout à fait dans les mêmes conditions, les comparaisons peuvent être faites en toute sûreté. Les solutions fraîchement préparées sont celles dont la nuance est la plus exacte; seulement il faut faire en sorte de toujours employer la même température pour la dissolution complète des métaux, et ce qu'il y a de mieux, c'est de se servir du

[1] *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1875, p. 230.

même bain-marie et de ne pas dépasser la température de 80° indiquée précédemment, parce que, à une plus haute température, les liquides deviennent plus pâles, et à une plus basse plus foncés; en outre, il faut employer pour la dissolution de l'acide azotique absolument exempt de chlore, parce qu'autrement il se forme du perchlorure de fer, qui communique une nuance jaune à la solution.

Maintenant on introduit les dissolutions dans des tubes en verre incolore gradués exactement de la même manière, on étend d'abord la solution normale comme il a été dit précédemment, et ensuite les solutions à essayer, jusqu'à ce qu'elles offrent exactement la même nuance que la solution normale; les centimètres cubes qu'on lit sur les tubes contenant les solutions essayées correspondent à autant de dixièmes pour 100 de carbone dans les fers soumis à l'essai, et les dixièmes de centimètre cube à autant de centièmes pour 100. La lecture du niveau dans les burettes doit être faite exactement, et on doit tenir compte des dixièmes de centimètre cube.

On pèse du métal à essayer une quantité égale au poids de l'acier normal avec lequel on a préparé la solution destinée à servir comme terme de comparaison; mais, lorsque l'acier renferme une quantité de carbone supérieure à 1,5 pour 100 il ne donne pas avec l'acide azotique une solution brun pur, ce qui rend la comparaison difficile et l'essai inexact. Il est convenable de préparer trois solutions normales, une avec 0,4 pour 100 de carbone, une avec 0,8 et une autre avec 1,25, parce qu'on obtient des nuances différentes suivant la dureté de la matière; l'acier mou donne une nuance verdâtre, l'acier moyennement dur une nuance vert jaune et l'acier dur une nuance rouge brun. Pour éviter le ton verdâtre des aciers pauvres en carbone, *J.-R. Ehrenwerth* [1] recommande de verser sur l'acier réduit en limaille fine seulement quelques gouttes d'acide azotique du poids spécifique de 1,2, d'attendre que l'effervescence soit passée, et de répéter cette addition goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune effervescence. On n'ajoute que juste la quantité d'acide nécessaire pour couvrir le fond du tube (environ 1/2 centimètre cube), on plonge ensuite celui-ci dans de l'eau à 80°, et, si c'est nécessaire, on verse encore de l'acide jusqu'à solution complète; après, on procède comme il a été dit précédemment.

L'altérabilité des solutions normales a conduit *Britton* [2] à les

[1] *Berg-und Hüttenmännische Jahrbuch*, t. XXII, p. 142.
[2] Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2e édition franç., p. 324.

remplacer par des liquides préparés avec de l'alcool, de l'eau et du café torrifié, liquides qui sont conservés dans des tubes de verre fermés à la lampe, de même diamètre et de même épaisseur de parois que les tubes gradués, et dont le premier correspond à une teneur en carbone de 0,02 pour 100, le second à une teneur de 0,04, le troisième à une teneur de 0,06, et ainsi de suite jusqu'à 0,30 pour 100, de sorte que l'on a de cette façon seize tubes comme termes de comparaison.

Si, opérant par la méthode d'*Eggertz*, on obtient des dissolutions plus pâles que la solution normale, cela indique que la teneur en carbone de l'acier essayé est plus faible que celle de l'acier normal; dans ce cas, on étend la solution normale de son volume d'eau, de façon que chaque centimètre cube ne corresponde plus qu'à 0,05 pour 100 de carbone, et l'on amène la solution de l'acier essayé à la même nuance. La teneur en carbone est alors indiquée exactement jusqu'aux centièmes pour 100.

Dans le laboratoire de *Franklin Institut*, à *Philadelphie*, on effectue cet essai de la manière suivante [1] : Dans un tube à essais de 30 millimètres de diamètre et de 25 centimètres de longueur, on fait digérer pendant 15 à 20 minutes 1 gramme de la matière réduite en poudre fine avec 10 centimètres cubes d'acide azotique exempt de chlore et d'un poids spécifique un peu supérieur à 1,2; on verse la solution dans un gobelet de verre, on fait digérer le résidu avec 5 autres centimètres cubes du même acide jusqu'à complète dissolution, on réunit les deux dissolutions, et l'on filtre dans un tube exactement gradué, où l'on compare la nuance avec les liquides normaux préparés, comme il est dit plus haut, avec de l'alcool, de l'eau et du café torréfié. Les tubes renfermant les solutions normales sont placés dans un support entre des liteaux en bois, qui dans les intervalles séparant les tubes sont percés de trous destinés à recevoir les tubes contenant la solution de l'acier essayé, afin de pouvoir déterminer à quelle liqueur normale la solution essayée ressemble le plus. Lorsque la matière à essayer est riche en carbone, on n'en dissout que 0 gr. 5 ou encore moins; lorsqu'au contraire elle est pauvre, on en prend 2 grammes.

A *Seraing* [2], en Belgique, on dissout, en même temps que deux échantillons de chacun 0 gr. 2 de l'acier réduit en limaille fine

[1] *Dingler's Journal*, t. CLXXXXVII, p. 501.
[2] *Dingler's Journal*, t. CXCIX, p. 484.

deux aciers normaux contenant 0,61 et 0,63 pour 100 de carbone; les solutions sont faites avec de l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2 et dans le même bain-marie à la température de 80°; les solutions normales sont ensuite comparées avec les solutions de l'acier à essayer versées dans des tubes gradués et que l'on étend jusqu'à ce que les nuances concordent. Les volumes sont proportionnels aux quantités de carbone. Des différences plus grandes que 0,03 pour 100 ne sont pas tolérées, et on répète les essais si c'est nécessaire. Il faut deux heures pour faire l'expérience.

Dosage du silicium. — Comme précédemment, on fait digérer une quantité pesée de la substance avec du bichlorure de cuivre ou du chlorure de cuivre et de sodium; on filtre, une fois la dissolution effectuée, on lave bien, on dessèche et calcine fortement au contact de l'air; on fond le résidu avec cinq fois son poids de carbonate de sodium, auquel on a ajouté un peu de salpêtre; on laisse refroidir le creuset, on dissout son contenu dans de l'eau contenant un peu de potasse caustique, et l'on filtre la solution. On acidifie avec précaution avec de l'acide chlorhydrique, et l'on évapore à siccité, on reprend par de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, on filtre, on lave, on dessèche, on chauffe au rouge et on pèse; 100 parties de silice contiennent 46,66 parties de silicium.

Il faut maintenant s'assurer de la pureté de la silice; dans ce but, on la mélange avec 10 parties de fluorure d'ammonium, on humecte avec très peu d'eau, puis on chauffe d'abord modérément et ensuite plus fortement; la silice se volatilise complètement sous forme de silico-fluorure d'ammonium, et les substances qui pouvaient altérer sa pureté et pesées avec elle restent comme résidu.

Préparation du fluorure d'ammonium. — On mélange 3 équivalents de spath fluor avec 2 équivalents de sulfate d'ammonium; les deux substances doivent être complètement privées d'eau hygroscopique; on tasse le mélange dans un grand creuset de platine, on couvre avec un couvercle concave, dans la concavité duquel on met un peu d'eau; maintenant on chauffe modérément : le fluorure d'ammonium se volatilise et se dépose sur le couvercle maintenu froid, duquel on le détache à l'aide d'une spatule en platine. Il reste comme résidu dans le creuset du sulfate de calcium.

Dosage du silicium d'après Eggertz [1]. — Le fer doux et l'acier

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 500.

renferment souvent des parcelles de scories; pour séparer le silicium de celles-ci d'avec le silicium libre, on procède de la manière suivante : On pèse 3 grammes du métal à essayer réduit en poudre fine, et on les dissout dans un mélange de 6 centimètres cubes de brome et de 60 centimètres cubes d'eau à la température de 0°, parce que, à une température plus élevée, de même que lorsqu'on agite fortement avec une baguette de verre, la réaction est trop tumultueuse, et que dès la température de 30° il se forme des sels basiques brun-jaune. L'eau doit être débarrassée de l'air dissous par ébullition, et pendant la dissolution il faut placer le vase dans de l'eau glacée, afin d'avoir une basse température, à laquelle le métal se dissout dans l'espace de trois heures, lorsqu'il est en poudre fine, tandis que lorsqu'il est employé en morceaux sa dissolution exige plusieurs jours. On filtre, on retire aussitôt le filtre de l'entonnoir, on l'étale sur une plaque de verre et on fait tomber son contenu dans un creuset de platine d'environ 30 centimètres cubes de capacité, en employant aussi peu d'eau que possible; on évapore dans le creuset à environ 6 centimètres cubes et l'on ajoute 3 centimètres cubes d'une solution saturée de carbonate de sodium exempt de silice; on fait bouillir au bain-marie pendant une heure, on agite de temps en temps avec une spatule de platine, on décante sur un petit filtre, on traite le résidu dans le creuset pendant une heure, comme précédemment, avec 1 centimètre cube de solution saturée de carbonate de sodium, on filtre et l'on évapore à siccité le liquide acidifié, on chauffe pendant six heures au bain-marie, puis on ajoute 12 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,12, on chauffe encore pendant une heure, on étend avec 50 centimètres cube d'eau et l'on filtre pour séparer la silice, qu'on lave à l'eau froide pour éviter la formation des sels basiques. Si la silice n'est pas pure, mais colorée par des sels de fer, on la fait digérer encore avec une toute petite quantité d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,19, puis on filtre et on lave bien. Du poids de la silice ainsi obtenue on déduit par le calcul la teneur en silicium. Le résidu du traitement par la solution de soude caustique contient la scorie, le peroxyde de fer, le graphite, etc.; en désagrégeant par le carbonate de potassium et de sodium ce résidu desséché, on peut déterminer la silice contenue dans la scorie.

Eggertz indique le procédé suivant pour le *dosage du silicium*

dans la fonte : 2 grammes de la fonte réduite en poudre fine et tamisée sont mis dans un gobelet de verre avec un mélange de 18 centimètres cubes d'eau et 3 centimètres cubes d'acide sulfurique pur d'un poids spécifique de 1,83; on couvre le vase et on laisse digérer au bain-marie jusqu'à dissolution complète, puis on évapore à siccité, et ajoutant 30 centimètres cubes d'eau on chauffe de nouveau au bain-marie, jusqu'à ce que tout le sel de fer soit dissous. On filtre et on lave le résidu resté sur le filtre avec de l'eau bouillante contenant 5 pour 100 d'acide azotique, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction du fer avec le prussiate jaune de potasse. La silice obtenue est ensuite desséchée, calcinée et pesée.

On a encore indiqué cette autre méthode : On décompose par l'eau régale 5 à 10 grammes de la substance à essayer (suivant sa teneur en silicium), on évapore à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine, on reprend avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et l'on filtre; on lave le résidu resté sur le filtre et on le dessèche; on incinère le filtre et on désagrège la cendre avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de potassium et de sodium; après quoi on dissout dans l'eau, on évapore à siccité, on reprend par l'eau acide, on filtre pour séparer la silice, on lave bien, on dessèche, on calcine et on pèse.

Dosage du soufre. — Pour obtenir des résultats exacts, on recommande de faire digérer le fer à une douce chaleur avec une solution neutre de bichlorure de cuivre, et d'opérer autant que possible à l'abri de l'air; on filtre pour séparer le résidu consistant en sulfure de cuivre, cuivre métallique et substance charbonneuse; on dessèche, et dans un grand creuset de porcelaine on fond avec du carbonate de sodium et du salpêtre exempts de sulfates. Après refroidissement, on dissout dans l'eau, on filtre et l'on sursature avec précaution le liquide filtré par l'acide chlorhydrique; après quoi on fait bouillir et on précipite à l'ébullition l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. On laisse déposer vingt-quatre heures, on filtre, puis on dessèche, on calcine et on pèse le sulfate de baryum. Si lors de la sursaturation par l'acide chlorhydrique le liquide venait à se troubler par suite d'un dépôt de silice, il faudrait évaporer à sec, reprendre par l'eau acide, séparer la silice par le filtre et seulement alors précipiter le liquide filtré par le chlorure de baryum. 100 parties de sulfate de baryum correspondent à 13,72 parties de soufre.

Gintl indique le procédé suivant pour le dosage du soufre : La

quantité pesée du fer réduit en poudre est mise en digestion dans un grand ballon de verre avec vingt fois son poids d'une solution de perchlorure de fer pas trop concentrée et exempte d'acide libre; on laisse digérer pendant huit à dix heures à une chaleur modérée; pendant ce temps, la majeure partie du fer se dissout, et il ne reste que très peu de ce métal avec les autres impuretés qu'il renferme; on filtre pour séparer le résidu, on le lave rapidement et on le dessèche; on l'introduit ensuite avec le filtre dans un creuset de porcelaine, et l'on ajoute 3 parties de salpêtre exempt d'acide sulfurique et 1 partie de potasse caustique; on couvre avec un peu de ce mélange, puis on chauffe d'abord doucement et ensuite plus fortement, jusqu'à ce que tout soit oxydé et la masse en fusion tranquille; après quoi on laisse refroidir, on dissout dans l'eau, on filtre, on acidifie le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum.

Dosage du soufre d'après Frésénius [1]. — On se sert dans ce but de l'appareil représenté par la figure 144. *a* est le ballon dans lequel est dissous le fer, *b* un ballon plus petit qui renferme l'acide chlorhydrique nécessaire pour la dissolution, et *c* et *d* un ballon et un tube en U contenant une dissolution d'oxyde de plomb dans une lessive de potasse. On procède comme il suit : En *a* on introduit de l'eau et le fer réduit en poudre et pesé, et on fait passer par *e* un courant d'hydrogène pur, c'est-à-dire ayant traversé une couche de mercure et de chaux sodée, jusqu'à ce que tout l'appareil soit rempli de ce gaz. On fait ensuite descendre le tube *f* dans le petit ballon *b* au-dessous du niveau du liquide, et, ayant ouvert la pince du tube *e*, on rétablit le courant d'hydrogène et l'on fait ainsi passer par pression un peu d'acide chlorhydrique dans le ballon *a*; le fer commence aussitôt à se dissoudre; maintenant on chauffe le ballon à l'aide d'une lampe placée au-dessous, et, lorsque l'action de l'acide sur le fer s'est affaiblie, on fait comme précédemment arriver une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique de *b* en *a*, jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Celle-ci effectuée, on remonte le tube *f* au-dessus du niveau du liquide et l'on fait encore passer un courant d'hydrogène à travers tout l'appareil, afin de pousser tout l'hydrogène sulfuré vers *e*. Ordinairement la solution alcaline de plomb du tube U ne noircit pas du tout; elle sert seule-

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIII, p. 37.

ment pour indiquer si tout l'acide sulfhydrique a été absorbé en *c*.

Lorsqu'on essaie des fers qui se dissolvent difficilement et doivent être soumis à une longue ébullition, il est convenable de remplacer une partie du tube *h* par un petit réfrigérant en verre incliné vers le ballon *a*, parce qu'autrement il passe facilement trop de vapeurs chlorhydriques en *c*, dont le liquide devient acide et redis-



Fig. 144. — Appareil pour le dosage du soufre dans le fer.

sout alors le sulfure de plomb fraîchement précipité; on doit donc faire attention à ce que le liquide de *e* reste toujours alcalin.

On rassemble sur un petit filtre le sulfure de plomb précipité, on le fond avec précaution avec du salpêtre et du carbonate de sodium, on dissout la masse fondue dans l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter les traces de plomb que le liquide peut contenir, on filtre, on acidifie fortement le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie pour expulser l'acide azotique, on reprend par l'eau et l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Pour doser le soufre dans les fers, *Elliot* [1] le transforme (par digestion avec de l'acide chlorhydrique) en hydrogène sulfuré, qu'il recueille dans une solution de soude caustique, et, après avoir étendu avec de l'eau bouillie et acidifiée avec de l'acide chlorhydri-

[1] *Dingler's Journal*, t. CLXXXXIX, p. 391.

que, il titre jusqu'au bleu avec la solution normale le liquide préalablement additionné d'empois d'amidon.

Eggertz a indiqué un procédé de dosage approximatif du soufre dans les fers, qui repose sur l'intensité de coloration que de petites quantités d'hydrogène sulfuré produisent sur une lame d'argent bien polie. Dans un ballon de 25 centimètres de diamètre et de 15 centimètres de hauteur, on introduit un mélange de 1 gramme d'eau et de 0 gr. 50 d'acide sulfurique concentré, on ajoute ensuite 0 gr. 1 du fer réduit en poudre très fine, et entre le col du ballon et le bouchon on fixe une lame d'argent attachée à un fil de platine, de façon qu'elle se trouve suspendue dans le vase sans toucher le liquide. Au bout d'un quart d'heure, la dissolution est achevée; on retire alors la lame d'argent et on la compare avec une échelle de couleurs préparée d'avance, et chacune des teintes correspond à une teneur centésimale en soufre déterminée [1].

Dosage du phosphore. — La méthode indiquée par *Gintl* pour le dosage du phosphore est tout à fait convenable. On évapore à sec la dissolution filtrée de la masse fondue préparée en vue de la séparation de la silice, on reprend par de l'eau acidifiée avec de l'acide azotique, et l'on précipite l'acide phosphorique par le moybdate d'ammonium. On laisse le précipité jaune se déposer, on filtre, on lave avec de l'eau contenant un peu d'acide azotique, on dissout sur le filtre dans l'ammoniaque liquide, on lave bien et l'on précipite avec la mixture ammoniacale de magnésie; on sépare le précipité par le filtre, on le dessèche, on le calcine et l'on pèse le pyrophosphate de magnésium ainsi obtenu; 100 parties de celui-ci contiennent 27, 91 parties de phosphore.

Mais on peut aussi décomposer directement environ 5 grammes de fer par digestion dans l'acide azotique, puis évaporer à sec dans une capsule de porcelaine, expulser ensuite en chauffant fortement la majeure partie de l'acide azotique, et fondre le résidu avec un mélange de 3 parties de carbonate de potassium et de sodium et 1 partie de salpêtre; la masse fondue est ensuite reprise par l'eau chaude, puis bouillie, additionnée d'alcool dans le cas de la présence d'acide manganique, et évaporée à siccité après addition d'acide chlorhydrique; le résidu est repris par l'eau, la silice est

[1] Voy. Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2e édit. française, p. 319.

séparée par le filtre, et l'acide phosphorique est précipité dans le liquide filtré, comme on l'a dit plus haut.

Dans les méthodes plus récentes, on emploie directement le précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium pour le dosage de l'acide phosphorique.

Eggertz[1] précipite à chaud (à 40°) l'acide phosphorique de la solution azotique par le liquide molybdique, il laisse déposer, il filtre sur un filtre pesé, dessèche à 120° et pèse; le précipité contient 1,63 pour 100 de phosphore.

D'après *Roschelt*[2], la matière divisée aussi finement que possible est introduite dans de l'acide azotique étendu bouillant; la solution est jetée sur un filtre et le liquide filtré est reçu dans une solution de molybdate de potassium chauffée au bain-marie; lorsque le fer soumis à l'essai contient 1 pour 100 de phosphore, on en prend environ 1 gramme. Le volume de la solution de fer ne doit pas dépasser 50 centimètres cubes, et il faut laver avec soin le résidu de la digestion avec de l'eau contenant de l'acide azotique; on emploie pour la précipitation 30 centimètres cubes de solution molybdique. La précipitation terminée, on chauffe pendant quelques instants, on filtre sur un filtre pesé, on dessèche pendant vingt minutes à 120 ou 130° le précipité jaune et on le pèse; il contient 1,73 pour 100 de phosphore.

Dans ces deux dernières méthodes, il est convenable de filtrer sur de l'amiante dans de petits entonnoirs en verre, que l'on pèse avant et après la filtratiou.

Préparation des liquides molybdiques. — Pour préparer le ***molybdate de potassium,*** on dissout 1 partie d'acide molybdique dans une partie d'hydrate de potasse pur et 6 parties d'eau; après refroidissement, on ajoute une solution de 1/2 partie d'acide tartrique dans 2 parties d'eau, et enfin 7 parties 1/2 d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2; on chauffe le tout à l'ébullition et l'on filtre le liquide bouillant.

Le phosphomolybdate de potassium offre après dessiccation une composition tout à fait constante, et l'addition d'acide tartrique à la dissolution a pour but d'empêcher la séparation d'acide molybdique lorsqu'on ajoute l'acide azotique.

Pour préparer le ***molybdate d'ammonium,*** on dissout 1 partie

[1] *Ber-gund Hüttenmännische Zeitung,* 1860, p. 415.
[2] *Berggeist,* 1877, n° 49.

d'acide molybdique dans 4 parties d'ammoniaque, on filtre et l'on mélange le liquide filtré avec 15 parties d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2; la solution du molybdate d'ammonium doit être ajoutée à l'acide azotique, mais non celui-ci à celle-là.

Dans tous les essais de phosphore avec l'acide molybdique, l'arsenic ou le silicium doivent être absents, parce que ces corps sont aussi précipités par l'acide molybdique exactement sous la même forme; si donc l'arsenic ou le silicium sont présents, il faut les séparer avant le dosage du phosphore.

Préparation de la mixture de magnésie ammoniacale. — On dissout dans l'eau 1 partie de sulfate de magnésium cristallisé, on ajoute une solution de 1 partie de sel ammoniac, on étend avec 8 parties d'eau et on ajoute encore 4 parties d'ammoniaque caustique; après un repos de plusieurs jours, on filtre la dissolution et on la conserve pour l'usage. Lors de la précipitation de l'acide phosphorique avec cette mixture préparée avec le sulfate de magnésium, il faut éviter d'employer un excès de réactif; afin de se mettre à l'abri des erreurs qui pourraient en résulter, *Maerker* [1] recommande de préparer la mixture magnésienne avec :

Chlorure de magnésium cristallisé.........	110 parties.
Sel ammoniac............................	140
Ammoniaque concentrée..................	700
Eau....................................	1300

Dosage du manganèse. — On dissout dans l'eau régale, suivant la teneur en manganèse, 2 à 5 grammes de la substance à essayer; on évapore à siccité dans une capsule de porcelaine, on humecte le résidu avec de l'eau contenant un peu de carbonate de sodium, on évapore de nouveau à sec et l'on continue ainsi jusqu'à ce que, après addition d'un peu d'eau froide, ce liquide ne se colore plus que faiblement et n'ait plus qu'une réaction acide légère; on ajoute ensuite une solution d'acétate de sodium; on étend avec de l'eau et l'on chauffe jusqu'à ce que, le précipité s'étant déposé, le liquide surnageant soit incolore; on filtre la liqueur bouillante, on lave à l'eau bouillante et on précipite par l'hydrogène sulfuré le cuivre qui peut se trouver dans le liquide filtré. On filtre, on fait de nouveau passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation et l'on mélange avec un léger excès d'ammoniaque. On filtre pour séparer le préci-

[1] Frésénius, *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XII, p. 243.

pité de sulfure de manganèse, on dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique, on expulse par ébullition l'hydrogène sulfuré et dans la solution bouillante on précipite le manganèse par le carbonate de sodium. On sépare le précipité par le filtre, on le dessèche, on le calcine et on le pèse sous forme d'oxyde salin ou oxyde rouge de manganèse; 100 parties de ce dernier contiennent 72,05 parties de manganèse.

D'après *Eggertz*, on procède pour cette détermination de la manière suivante : Après avoir réduit en poudre le fer ou l'acier et l'avoir passé sur un tamis à mailles de 4 millimètres, on en introduit 2 ou 3 grammes dans un gobelet de verre d'environ 200 centimètres cubes, on ajoute 45 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,12, on couvre le vase avec un verre de montre et l'on chauffe doucement à l'ébullition pendant une demi-heure. Quand la solution est refroidie à 30 ou 40°, on y ajoute 6 centimètres cubes d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2, on chauffe, on fait bouillir modérément pendant dix minutes et ensuite on évapore à sec au bain-marie; si avant l'évaporation le volume est inférieur à 24 centimètres cubes, il faut, pour expulser tout l'acide azotique, ajouter encore de l'acide chlorhydrique de façon à avoir ce volume. Sur le résidu sec, on verse 15 centimètres cubes d'eau de chlore et 15 centimètres cubes d'eau, et l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que le résidu insoluble n'offre plus de coloration rouge. On étend alors avec au moins 50 centimètres cubes d'eau, on filtre, et on lave le résidu sur le filtre avec de l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage, additionnée de prussiate jaune de potasse, ne donne plus la réaction du fer.

On verse la dissolution dans un grand gobelet de verre; avec de l'eau, on l'étend à 1/2 litre au moins et on neutralise avec précaution avec du carbonate de sodium; vers la fin de la neutralisation, on se sert d'une solution de 1 partie de carbonate sodique dans 20 parties d'eau, solution que l'on verse goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler. On mélange alors la solution, également goutte à goutte, et en agitant vivement, avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'elle soit devenue claire; on ajoute encore 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et immédiatement après 60 centimètres cubes d'une dissolution saturée d'acétate de sodium; après quoi on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité soit parfaitement clair et incolore;

on filtre la liqueur encore bouillante, afin de séparer le précipité, et on lave rapidement avec de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté 1/2 volume p. 100 d'une solution saturée d'acétate de sodium. On continue jusqu'à ce que environ 50 centimètres cubes d'eau de lavage additionnés de quelques gouttes de brome et chauffés restent incolores et ne donnent plus de précipité.

Le précipité d'acétate basique de fer et d'aluminium retient toujours un peu de manganèse. C'est pourquoi il est convenable de ne pas le laver complètement, mais de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et, comme précédemment, de précipiter de nouveau par l'acétate de sodium. On évapore à 1/2 litre les liquides filtrés réunis, on chauffe à environ 50° et l'on ajoute quelques gouttes d'eau de brome; après quoi on agite jusqu'à ce que la solution soit fortement colorée en jaune et que le manganèse se soit précipité à l'état de peroxyde. Maintenant on chauffe de nouveau le liquide au bain-marie, jusqu'à ce qu'il soit devenu incolore; on sépare alors le précipité en filtrant sur un filtre desséché à 100° et pesé, et on lave d'abord avec de l'eau contenant 1 volume p. 100 d'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'eau pure, et l'on dessèche à 100°. Le précipité contient le peroxyde de manganèse sous forme d'hydrate ($3MnO^2 + H^2O$), et celui-ci renferme 59,21 p. 100 de manganèse. Mais on peut aussi le transformer par calcination en oxyde salin et le peser sous cette forme.

Suivant *Lippert* [1], dans une grande capsule de platine ou de porcelaine, on dissout 10 grammes de fonte dans l'acide chlorhydrique, on évapore la solution à sec, on reprend le résidu par l'eau et l'acide chlorhydrique et l'on filtre. On chauffe le liquide filtré dans une grande capsule de porcelaine, on oxyde par l'acide azotique, on laisse refroidir, on étend fortement avec de l'eau, on neutralise presque complètement par l'ammoniaque, et ensuite on ajoute du carbonate d'ammonium jusqu'à ce que la solution commence à se troubler, mais offre encore une réaction acide. On fait alors bouillir rapidement, on maintient le liquide en ébullition pendant quelque temps et on le filtre encore bouillant.

Le liquide filtré contient tout le manganèse (le zinc, le cobalt, le nickel et les métaux terreux). On le précipite par le sulfure d'ammonium, on filtre et on traite le précipité encore humide par l'acide

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. II, p. 42.

acétique; on filtre de nouveau, et maintenant la majeure partie du manganèse se trouve dans le liquide filtré. On suspend dans un peu d'eau le résidu resté sur le filtre, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on filtre; le reste du manganèse (avec le zinc) se trouve dans le liquide filtré; on évapore celui-ci dans une capsule de porcelaine, on fait bouillir avec un excès de lessive de potasse, on filtre, et l'on ajoute le résidu resté sur le filtre au premier liquide filtré acétique contenant la majeure partie du manganèse. Maintenant on précipite à l'ébullition par le sulfure d'ammonium la solution manganique, on fait bouillir pendant environ dix

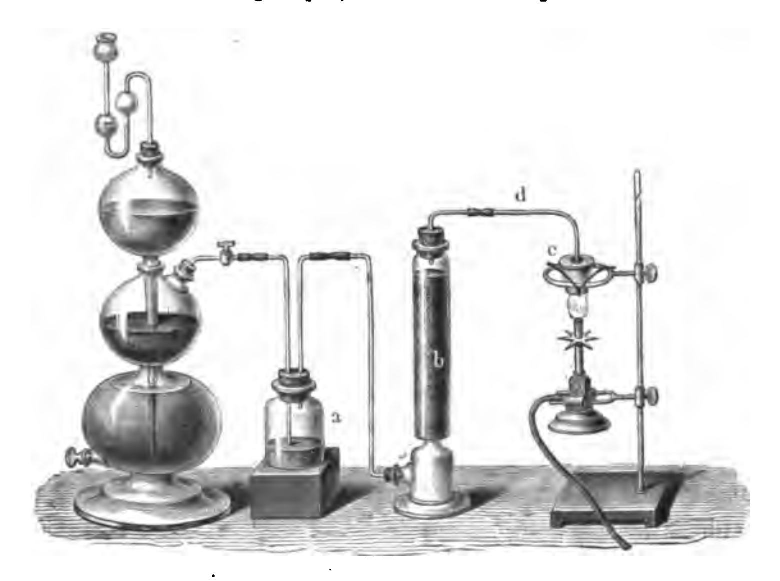


Fig. 145. — Appareil de Rose.

minutes, on laisse refroidir, on ajoute encore un peu de sulfure d'ammonium et l'on filtre sur un filtre double; si le liquide qui traverse tout d'abord le filtre est trouble, on le reverse sur ce dernier jusqu'à ce qu'il coule clair. On lave avec de l'eau contenant un peu de sulfure d'ammonium, on dessèche le filtre avec le résidu, on sépare ce dernier du filtre, on incinère celui-ci, on introduit la cendre avec le sulfure de manganèse dans un creuset de *Rose* taré *c* (fig. 145), on saupoudre le contenu du creuset avec de la poudre de soufre pure ne laissant pas de résidu, on pose sur le vase un couvercle percé d'un trou dans lequel on adapte un tube à gaz *d*; celui-

ci communique avec un appareil à hydrogène, duquel ce gaz se rend dans le creuset *c*, après avoir traversé successivement le flacon *a* contenant de l'acide sulfurique concentré, l'éprouvette à chlorure de calcium *b* et le tube *d;* on chauffe sur la lampe dans le courant d'hydrogène d'abord doucement et ensuite au rouge intense; enfin, on laisse refroidir au milieu du courant d'hydrogène, et on pèse le creuset avec son contenu; le poids trouvé moins celui du creuset représente la quantité du sulfure de manganèse. 100 parties de celui-ci contiennent 63,22 parties de manganèse.

C. Rossler [1] a indiqué récemment une méthode de dosage du manganèse dans le fer et l'acier, qui est fondée sur la réaction suivante : Si à une dissolution de sulfate de manganèse chauffée à l'ébullition et mélangée avec du nitrate d'argent en excès, on ajoute une dissolution de carbonate de sodium, il se forme un précipité, qui contient tout le manganèse et auquel on peut enlever le carbonate d'argent précipité en même temps en le faisant digérer avec de l'ammoniaque. La composition du précipité noir ainsi obtenu correspond exactement à la formule Ag^4O,Mn^2O^3.

Dans un ballon d'un quart ou d'un demi-litre on dissout le fer pulvérisé dans de l'acide azotique à 1,2 de densité, on neutralise par le carbonate de sodium, on ajoute de l'acétate de sodium et l'on chauffe à l'ébullition; on laisse refroidir, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge et l'on filtre dans un autre ballon jaugé. Au liquide filtré, qui contient le manganèse sous forme de sel de protoxyde et qui doit être exempt de chlore ou d'un autre halogène, ainsi que de substances organiques réduisant l'azotate d'argent, on ajoute un volume mesuré de solution d'argent de richesse connue (10 gr. 8 Ag par litre) et tel qu'il soit plus que suffisant pour précipiter le manganèse. On chauffe ensuite au bain-marie et l'on ajoute d'une solution de carbonate de sodium une quantité suffisante pour précipiter non-seulement la combinaison noire Ag^4O,Mn^2O^3, mais encore l'argent en excès; on verse ensuite de l'ammoniaque en quantité pas trop grande (environ 10 cent. cubes d'ammoniaque à 0,958 de densité pour 50 cent. cubes de solution d'argent), on agite le ballon, on le refroidit, puis on le remplit jusqu'au trait de jauge avec de l'eau et on agite bien. On filtre dans un gobelet

[1] *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, 1879, p. 925; *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 281, 1880.

de verre sec et l'on prend un volume mesuré de la solution, dans laquelle, après acidification avec de l'acide azotique, on dose l'argent d'après la méthode de *Volhard* (voy. *Essais d'argent par voie humide*). Un calcul simple fait connaître la quantité de solution d'argent qui a été nécessaire pour précipiter le manganèse. Comme la combinaison Ag^4O,Mn^2O^3 contient pour 1 atome de manganèse 2 atomes d'argent, 1 cent. cube de la solution d'argent correspond à 0 gr. 00275 de manganèse. Cette méthode donne des résultats suffisamment exacts pour les usages techniques.

Dosage du cuivre et de l'arsenic. — On dissout dans l'eau régale 12 à 15 grammes du métal à essayer, on fait bouillir la dissolution, on décante, on fait bouillir le résidu avec de l'eau régale et on décante, et enfin on filtre ; on réunit les liquides décantés et le produit de la filtration, on évapore à sec, puis, pour chasser tout l'acide azotique, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on évapore de nouveau à siccité. On reprend par de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, on filtre, on fait bouillir le liquide filtré avec une solution d'acide sulfureux ou de sulfite de sodium, afin de réduire l'acide arsénique en acide arsénieux, on chasse par ébullition l'acide sulfureux et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter le cuivre et l'arsenic, qui sont encore à séparer.

On laisse le précipité se déposer pendant vingt-quatre heures dans le vase couvert, on filtre, on lave bien avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et sur le filtre même on dissout le sulfure d'arsenic dans du sulfure de sodium chaud ; le sulfure de cuivre reste sur le filtre. On dessèche le filtre lavé, on l'incinère, on dissout la cendre dans l'acide azotique, on évapore l'acide en excès, on étend avec de l'eau et l'on précipite le cuivre par une solution de potasse caustique ; on filtre, on lave bien, on dessèche le filtre, on l'incinère dans un creuset de porcelaine taré, on laisse refroidir, on humecte le résidu avec de l'acide azotique, on évapore celui-ci et on chauffe au rouge intense ; après quoi on laisse refroidir et on pèse. 100 parties de bioxyde de cuivre contiennent 79,89 parties de cuivre. On décompose par l'acide chlorhydrique étendu la solution du sulfure d'arsenic dans le sulfure de sodium, on filtre pour séparer le précipité de sulfure d'arsenic, on lave à l'eau acidulée ; à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le contenu du filtre dans un gobelet de verre, on le dissout dans l'eau régale, on évapore l'acide

en excès, on étend la solution avec de l'eau, on filtre, on sursature avec de l'ammoniaque, on ajoute un peu d'alcool, et l'on mélange le liquide clair avec de la mixture de magnésie ammoniacale. On laisse reposer pendant un ou deux jours, et l'on filtre sur un filtre desséché à 110° et pesé; on lave avec de l'eau contenant de l'alcool et on dessèche à 110°; 100 parties d'arséniate ammoniaco-magnésien contiennent 39,49 parties d'arsenic.

Dosage du cuivre d'après Richter [1]. — On dissout une quantité pesée du fer dans l'acide azotique, et, lorsque toute réaction a cessé, on verse le liquide dans une grande capsule de porcelaine, et on évapore à sec. On humecte la masse sèche avec de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline faible, et l'on évapore de nouveau à siccité, afin d'éliminer l'excès d'ammoniaque. On fait ensuite digérer le résidu à l'ébullition avec une solution de sel ammoniac; l'oxyde de cuivre entre alors en dissolution, tandis que le peroxyde de fer reste non dissous; on filtre; dans le liquide filtré on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré; on calcine le précipité dans un creuset ouvert, en ajoutant vers la fin un peu de carbonate d'ammonium; on laisse refroidir, et l'on pèse le bioxyde de cuivre.

Boussigault a indiqué des méthodes pour le *dosage de l'azote* dans la fonte, le fer doux et l'acier [2].

Analyse du fer. — Des méthodes d'analyse du fer ont été décrites par *Lippert* (1863), *Frésénius* (1865) et *Kessler* (1872) [3].

[1] *Berg-und Hüttenmännische Jahrbuch*, t. X, p. 501.

[2] *Comptes rendus*, t. LII, p. 1008 et 1250; voy. aussi Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition, p. 870.

[3] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. II, p. 39; t. IV, p. 69; t. XI, p. 249.

CUIVRE

Les essais de cuivre par voie sèche sont les plus inexacts de tous les procédés docimasiques, et c'est pour cela que maintenant les matières cuprifères sont presque partout essayées par voie humide. Les essais de cuivre par voie sèche sont d'autant moins exacts que la substance est plus pauvre en cuivre; lors de la fonte pour cuivre noir, si la composition du lit de fusion est défectueuse, on éprouve très facilement des pertes; il est indispensable d'effectuer des corrections lors de la détermination de la teneur, et la grande dépense de combustible que nécessite le grillage, le temps considérable et la grande attention exigés par cette opération et enfin les nombreux fondants qu'il faut employer rendent l'essai extrêmement coûteux.

Minerais de cuivre.

1° Le CUIVRE NATIF est assez rare. On le rencontre au lac Supérieur (Amérique du Nord), au Pérou et au Chili, mélangé à d'autres minéraux; sous les noms de *sable de cuivre* et de *barille de cuivre*, il est expédié en Angleterre et en France pour y être soumis au traitement métallurgique. La richesse du cuivre natif varie de 60 à 70 p. 100; parfois cependant elle dépasse 90 p. 100.

2° MINERAIS DE CUIVRE SULFURÉS :

a. Le *cuivre pyriteux*, *chalkopyrite* ($CuFeS^2$ ou $Cu^2S + Fe^2S^3$), contenant à l'état pur 34,4 p. 100 de cuivre, est le plus répandu des minerais de cuivre; il contient quelquefois de l'or et de l'argent (Fahlun, Transylvanie). Il est jaune de laiton ou jaune d'or, quel-

quefois irisé; son trait est noir; dureté, 3,5 à 4; poids spécifique, 4,1 à 4,3. Chauffé au chalumeau sur le charbon, il devient noir, puis rouge en se refroidissant; après un long chauffage, il fond, en lançant des étincelles, en une masse gris d'acier, cassante, magnétique, à cassure gris rougeâtre; sur le charbon avec le borax et le sel de soude, il donne un globule de cuivre, et dans le tube de verre il dégage de l'acide sulfureux sans sublimé.

b. Le *cuivre panaché, bornite* ($Cu^2FeS^3 = Cu^2S + CuS + FeS$) avec 55,7 p. 100 de cuivre, est généralement mélangé de pyrite cuivreuse et de cuivre sulfuré; il est rouge cuivre ou brun de tombac; son trait est noir; il est peu cassant; dureté 3; poids spécifique 4,9 à 5,1. Au chalumeau, il se comporte comme le cuivre pyriteux.

c. Le *cuivre sulfuré, chalkosine* (Cu^2S), contient à l'état pur 79,8 p. 100 de cuivre; il est très tendre, gris de plomb noirâtre, souvent irisé, peu brillant; dureté 2,5 à 3; poids spécifique 5,5 à 5,8.

d. La *covelline* (CuS) est très rare, et elle contient 66,7 p. 100 de cuivre; elle est bleu foncé ou bleu noir, tendre, à éclat légèrement gras; son trait est noir. Dureté 1,7 à 2; poids spécifique 3,8. Au chalumeau, ces deux derniers minerais se comportent de la même façon que les précédents. La covelline donne dans le tube fermé un sublimé de soufre.

e. Le *cuivre sulfuré argentifère, stromeyérite* ($Cu^2S + Ag^2S$), avec 31,4 p. 100 de cuivre et 52,9 p. 100 d'argent, est tendre, d'un gris de plomb noirâtre très éclatant; dureté 2,5 à 3; poids spécifique 6,2 à 6,3. Au chalumeau, il fond en un globule gris à éclat métallique; les flux sont colorés par le cuivre; coupellé avec le plomb, il laisse un bouton d'argent sur la coupelle.

f. La *pyrite de fer contenant du cuivre pyriteux* est un des minéraux les plus employés pour l'extraction du cuivre, et il renferme des quantités variables de cuivre.

g. Le *cuivre gris*, ou *tétraédrite* [$(Ag^2,Cu^2,Fe,Zn,Hg)^4(Sb,As)^2S^7 = 4(Ag^2,Cu^2)S + (Sb,As)^2S^3$ ou $4(Fe,Zn,Hg)S + (As,Sb)^2S^3$], contient à l'état pur 30 à 48 p. 100 de cuivre; les cuivres gris renfermant du mercure se rencontrent en Hongrie et dans le Tyrol. On distingue le cuivre gris arsénifère, le cuivre gris antimonifère et le cuivre gris mixte. Il est cassant, gris d'acier ou noir; son trait est noir; dureté 3 à 4; poids spécifique 4,5 à 5,2. Chauffé dans un tube ouvert, il dégage de l'acide sulfureux, puis des fumées d'antimoine

et d'acide arsénieux, qui se déposent sur les parois du tube; le résidu est infusible et noir après le refroidissement. Dans un tube fermé par un bout, le cuivre gris fond et donne un sublimé de sulfure rouge d'antimoine; sur le charbon avec le borax, il fond facilement en un globule métallique gris, qui traité par le sel de soude donne un globule de cuivre.

3° MINERAIS OXYDÉS. A ce groupe appartiennent :

a. Le *cuivre oxydulé*, *cuivre rouge*, *cuprite* (Cu^2O), contient 88,9 pour 100 de cuivre; il est cassant, rouge cochenille, à éclat métallique ou adamantin; son trait est rouge brun; il est rare (il se rencontre surtout en Amérique et en Australie). Chauffé sur le charbon au chalumeau, le minerai devient noir, puis il fond et donne un globule de cuivre, qui, tenu avec les brucelles et chauffé, fond également et colore la flamme en vert émeraude et en bleu lorsqu'on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique. Le *cuivre oxydulé terreux*, *Ziegelerz*, est un mélange de cuivre rouge et d'hématite rouge.

b. Le *cuivre oxydé noir*, qui est un mélange d'oxydes de cuivre, de fer et de manganèse, contient 11,5 pour 100 de cuivre; il est terreux, mat, très mou, noir brun; au chalumeau, il donne un globule de cuivre.

4° SELS DE CUIVRE :

a. La *malachite* ($Cu^2CO^4 + H^2O = CuCO^3 + H^2CuO^2$), avec 57,3 pour 100 de cuivre, est verte, mate ou à éclat soyeux; son trait est vert; dureté 3,5 à 4; poids spécifique, 3,6 à 4.

b. Le *cuivre azuré*, *cuivre bleu*, *azurite* ($Cu^3C^2O^7 = 2CuCO^3 + H^2CuO^2$), avec 55,1 pour 100 de cuivre, est bleu, ainsi que son trait; dureté 3,5 à 4; poids spécifique 3,7 à 3,8.

c. Le *cuivre sulfaté*, *chalkantite* ($CuSO^4 + 5H^2O$) est rare et toujours un produit secondaire.

d. Le *cuivre chloruré*, ou *atakamite* ($H^3Cu^2ClO^3 = CuCl^2 + 3H^2CuO^2$), avec 59,4 pour 100 de cuivre, est vert d'herbe ou émeraude; son trait est vert jaune; dureté 3 à 3,5; poids spécifique 4 à 4,3. Sur le charbon, il donne un enduit brunâtre, il fond et fournit un globule de cuivre; il colore la flamme en vert bleu, et, chauffé dans un tube fermé, il donne de l'eau et un sublimé gris.

Dans la flamme extérieure, les perles de borax et de sel de phosphore sont colorées par les oxydes de cuivre en vert quand elles sont chaudes, et elles deviennent bleues par le refroidissement; avec le sel de phosphore, la réaction est moins intense. Dans la

flamme de réduction le verre de borax se décolore, les perles de sel de phosphore deviennent vert foncé, mais en se refroidissant elles prennent une couleur rouge brun (par suite de la formation de protoxyde de cuivre) et elles deviennent opaques.

Indépendamment des minerais, on a aussi fréquemment à essayer pour cuivre :

5° LES PRODUITS DES USINES. Ce sont :

a. Des *scories;*

b. Des *produits métallurgiques intermédiaires*, tels que mattes, speiss, tuties d'étain, cuivre de cément, écailles de ressuage, etc. ;

c. Des *alliages*, qui peuvent être des produits intermédiaires ou des produits véritables;

d. Les *cuivres du commerce.*

Essais de cuivre par voie sèche.

MÉTHODE ALLEMANDE. — Elle comprend trois et quelquefois quatre opérations :

1° Le grillage de l'échantillon à essayer;

2° La fonte pour cuivre noir;

3° Le raffinage du cuivre noir;

4° Les minerais pauvres en cuivre ou les matières qui contiennent des sulfates indécomposables par grillage, comme le gypse, le sulfate de baryum, etc., doivent être d'abord fondus en une matte, afin d'y concentrer le cuivre et de le débarrasser des substances nuisibles, et cette matte est ensuite soumise aux trois opérations précédentes.

Il faut éviter dans les fontes pour matte la formation de sulfure de cuivre, parce qu'elle occasionne des pertes. Dans ce but, 25 à 30 grammes de ces matières pauvres, à l'état brut et préalablement additionnées de 15 à 20 pour 100 de pyrite de fer exempte de cuivre, lorsque le minerai n'en renferme pas déjà, sont mélangés avec un poids égal de verre de borax. On introduit ce mélange dans un creuset, on couvre avec une couche épaisse de sel marin, on met par-dessus un petit cube de charbon de bois, et l'on chauffe dans un fourneau à vent dont la température est maintenue pendant trois quarts d'heure au rouge blanc commençant. On retire du creuset la matte ainsi obtenue, on la pèse, on la pulvérise et ensuite on

la soumet au grillage comme une substance riche. Lorsqu'on a affaire à des minerais contenant de la baryte et du gypse, on en mélange 5 grammes avec le même poids de verre de borax, autant de poudre de verre et 10 pour 100 de colophane, et on fond comme il vient d'être dit, en ajoutant, si c'est nécessaire, 25 pour 100, de pyrite de fer exempte de cuivre.

Grillage. — De la substance à essayer réduite en poudre fine et desséchée, on pèse deux échantillons de chacun 5 grammes; on met chaque échantillon dans un têt à rôtir frotté avec de la craie rouge, et on l'étend sur toute la surface du têt de façon à former une couche mince uniforme; on couvre avec un second têt, et l'on introduit le tout dans un moufle chauffé, dont on élève peu à peu la température au rouge clair. Le cuivre sulfuré, ainsi que les substances contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du plomb, fondent très facilement, et plus il y a de ces matières dans l'échantillon soumis au grillage, moins il faut chauffer au commencement de celui-ci, afin d'empêcher la matière d'adhérer au têt; mais plus le grillage s'avance, plus on peut élever la température du moufle. Si la matière s'agglomère, il faut retirer le têt du moufle, le laisser refroidir et broyer la portion prise en masse dans un creuset, puis remettre le têt dans le moufle et continuer le grillage. On broie autant de fois que cela est nécessaire, puis, afin de décomposer les sulfates (les antimoniates, etc.), on fait un ou deux grillages réducteurs en ajoutant 1 gramme à 1 gr. 5 de charbon ou de graphite, et enfin un grillage décomposant et volatilisant avec la même quantité de carbonate d'ammonium; après quoi on retire le têt du moufle et on le laisse refroidir. L'échantillon grillé ne doit maintenant contenir que des oxydes, qui, si le grillage a été bien conduit, se trouvent à côté de sulfate de plomb indécomposable et de la gangue; s'il reste du soufre dans la matière grillée, celui-ci donne lieu à la formation d'une matte dans la fusion subséquente, et alors une partie du cuivre se soustrait au dosage. La présence de l'antimoine et de l'arsenic n'est pas favorable, bien que cependant elle ne soit pas nuisible, et en présence de chaux il se forme toujours pendant le grillage une certaine quantité de gypse.

Dans les usines particulières de la Haute-Hongrie, on grille 10 grammes de *cuivre gris* à une très basse température en effectuant dix à douze broyages de la matière agglomérée, que dans ce but on retire du moufle dès qu'elle commence à fumer; on grille ensuite

pendant trois quarts d'heure à une heure sans addition de charbon et sans dépasser la température rouge, on broie, et, lorsqu'on n'aperçoit plus de parcelles métalliques brillantes, on grille encore pendant une heure, en élevant la température jusqu'au rouge blanc, afin d'expulser tout l'acide sulfurique et de décomposer les sulfures métalliques par les oxydes formés. La masse agglomérée est ensuite soumise à la fonte pour cuivre noir.

Les *cuivres pyriteux* sont simplement grillés à quatre ou cinq feux, suivis chacun d'un broyage, et au dernier grillage l'échantillon est légèrement aggloméré; les *pyrites ferrugineuses contenant du cuivre* sont grillées d'abord faiblement, à cause de l'antimoine et du plomb qu'elles renferment, et ensuite fondues pour matte, et celle-ci est grillée à mort après avoir été mélangée avec du quartz. On grille les mattes à mort sans les agglomérer; on grille également les *speiss*, lorsqu'ils contiennent du soufre.

Fonte pour cuivre noir. — Cette opération est une fusion réductrice et dissolvante, dans laquelle les oxydes métalliques facilement réductibles doivent être concentrés en un régule, et les oxydes difficilement réductibles scorifiés; comme l'oxyde de cuivre appartient aux premiers, il se trouve réuni avec les autres oxydes qui se comportent de la même manière en un globule métallique impur, qui pour cette raison est désigné sous le nom de *cuivre noir*. A cet effet, on mélange dans une capsule de porcelaine chaque échantillon grillé avec 5 grammes de flux noir, on verse le mélange dans une tute, on ajoute par-dessus encore 7 à 10 grammes de flux noir, on saupoudre avec 1 gramme de verre de borax, puis, si la gangue est basique, avec 2 gr. 5 de verre ordinaire; on ajoute une forte couverture de sel marin, on place par-dessus un petit morceau de charbon, on lute et dispose le creuset dans un four à vent sur son fromage. Si la substance essayée ne contient pas de plomb, on ajoute 10 p. 100 de litharge, ou, s'il s'agit de substances riches en fer, une égale quantité d'arsenic métallique, afin que le cuivre se rassemble mieux; mais, lorsque la matière essayée est pauvre en fer, on ajoute jusqu'à 50 p. 100 de battitures de fer, qui, ayant plus de tendance à se scorifier que le cuivre, préservent ce dernier de la scorification. Si le bitartrate de potassium ou le salpêtre employés pour la préparation du flux noir contenaient du sulfate de calcium, on prend, au lieu du flux noir, un mélange de carbonate de soude pur et de farine.

Les tutes sont chauffées au rouge jaune pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, de façon que leur contenu devienne tout à fait fluide; on les laisse ensuite refroidir et on les casse; les régules doivent être ronds et offrir la couleur du cuivre, ils ne doivent pas être surmontés d'une couche de matte, et leur poids ne doit pas différer de plus de 2 p. 100. La scorie doit être complètement fondue, noire ou verte, mais non rougeâtre; la couverture de sel doit être tout à fait blanche et non colorée en rouge, parce qu'une coloration rouge indique que du cuivre a été scorifié; enfin, le morceau de charbon doit être intact.

A une trop haute température et avec des flux trop difficilement fusibles si l'on a employé trop de fondants, de même si le flux noir ne contenait pas suffisamment de charbon, il se produit toujours des scories rouges contenant du cuivre.

Dans les usines particulières de la Haute-Hongrie, on mélange les *cuivres gris grillés* (échantillon grillé = 5 grammes) avec 7 à 8 grammes de flux noir, on place au fond de la tute une égale quantité du même flux, par-dessus lequel on met le mélange de minerai et de flux; on couvre avec du sel marin et l'on fond dans un fourneau à vent. Le globule de cuivre est ensuite soumis au raffinage.

Les *résidus d'extraction* sont lessivés, desséchés, calcinés et fondus pour cuivre noir avec du flux noir et du borax. Les *crasses de raffinage* sont simplement fondues avec du flux noir; pour les *scories*, on en prend 60 grammes, que l'on fond pour matte avec parties égales de borax et de verre et un peu de soufre; on grille ensuite la matte avec du quartz, puis on fond pour cuivre noir et on raffine, ou bien on fond les scories grillées avec du verre de borax, du flux noir et 5 grammes d'antimoine métallique, et l'on raffine le bouton obtenu.

Le *cuivre de cément brut*, dont on ne prend pour l'essai que 1 ou 2 grammes, est soumis à une fusion réductrice avec du flux noir.

Raffinage. — Cette opération a pour objet la séparation du cuivre d'avec les matières étrangères contenues dans le cuivre noir, et elle consiste en une fusion oxydante et dissolvante, dans laquelle cependant un peu de cuivre est aussi scorifié. Le raffinage peut être effectué sur têt ou sur coupelle.

Raffinage du cuivre sur têt. — C'est la méthode la plus employée. Dans ce but, on porte au rouge blanc le moufle, après y avoir

placé, contre sa paroi postérieure, quelques têts à affiner, afin de les chauffer ; on attire un de ces têts dans le milieu du moufle, on l'entoure de charbon, puis on ferme le moufle pour l'empêcher de se refroidir ; on enveloppe dans un cornet de papier à lettres le bouton de cuivre noir pesé avec son poids de verre de borax, on ouvre le moufle, à l'aide d'une petite cuiller (voy. p. 22, 13°); on dépose le cornet sur le têt, et l'on referme le moufle, pour fondre rapidement à une température aussi haute que possible. Au bout de une ou deux minutes, le bouton est fondu, et il est animé d'un mouvement giratoire sur le fond plat du têt; on ouvre un peu la porte du moufle et l'on observe le bouton, pour le retirer, aussitôt qu'il a produit l'éclair. Le mieux est de raffiner en ajoutant simplement du borax, lorsque c'est possible ; mais si le bouton ne fond pas avec ce corps seul, on met par-dessus une *charge de plomb* de 0 gr. 5 (= 10 pour 100) sous forme de plomb en feuilles, et l'on referme le moufle. Lorsque, ayant ouvert le moufle quelques instants après, on remarque que la surface du bouton est nette et brillante, que celui-ci est animé d'un vif mouvement de rotation et qu'il fume, on laisse un peu ouverte la porte du moufle, afin de laisser pénétrer l'air; le cuivre noir sulfurifère lance des étincelles lorsqu'on le met dans la coupelle et pendant la fusion ; une partie du plomb et de l'arsenic est réduite en vapeurs pendant la rotation du bouton, l'autre partie est scorifiée ; il en est de même pour l'antimoine, dont les vapeurs préservent le cuivre de la scorification. Le nickel est le plus difficile à scorifier, on n'y arrive qu'en ajoutant beaucoup de plomb, et l'on perd beaucoup de cuivre ; l'argent et l'or restent tout entiers avec le cuivre. Le bouton de cuivre devient de plus en plus petit à mesure que le raffinage approche de sa fin, le mouvement giratoire devient moins vif, enfin le bouton éclaire avec une couleur verte, et il devient tout à fait tranquille ; l'éclair est difficile à reconnaître : il n'apparaît avec netteté qu'au bord antérieur, et généralement le phénomène est empêché par la présence de l'arsenic, de l'antimoine et de beaucoup de plomb. Le bouton raffiné devenu tranquille se recouvre promptement d'une croûte de protoxyde de cuivre et il devient mat ; il est *surraffiné* ; il faut, avant que ce surraffinage se produise et lorsque l'essai a cessé de fumer, retirer rapidement le têt à l'aide de la pince et l'éteindre sous l'eau; cela fait, on sépare le bouton de sa scorie, on l'aplatit sur l'enclume à l'aide du mar-

teau, on le pèse et on le brise pour examiner l'aspect de sa cassure.

Suivant *Winkler*, les boutons de cuivre contenant de l'antimoine produisent l'éclair avec une netteté plus grande après la vaporisation de l'antimoine ; c'est pourquoi il recommande ce dernier pour faciliter l'affinage du cuivre; bien que ce métal ne puisse jamais être complètement éliminé, il n'en résulterait cependant aucun inconvénient pour les essais.

Si les expériences sont bien faites, l'essai et le contre-essai ne doivent pas différer de plus de 1 pour 100 ; le cuivre doit être ductile, il ne doit pas se fendre sur les bords lorsqu'on l'aplatit, sa cassure doit avoir la couleur cuivre pure et l'éclat soyeux; sur le têt, il ne doit y avoir autour du bouton dans la scorie qu'une bande rouge jaune mince, et la scorie doit être verte ou noire. Un régule rouge extérieurement et dans la cassure, mais mat et cassant et à structure grenue est surraffiné; les régules qui dans la cassure contiennent du plomb, les cuivres arsénifères et antimonieux ne sont jamais d'un beau rouge. Les cuivres noirs plombeux sont ceux qui se raffinent le mieux.

Dans ce raffinage, du cuivre est toujours scorifié avec les oxydes métalliques étrangers, et l'expérience a appris que 10 pour 100 des métaux étrangers scorifient 1 pour 100, et que 10 pour 100 de plomb ajoutés (1 *charge de plomb*) en scorifient la même proportion. On nomme *noir* les substances étrangères qui sont contenues dans le cuivre noir, et c'est pour cela que l'on compte en plus par chaque quantité de 10 pour 100 de noir 1 pour 100 de cuivre. Si, après avoir pesé le bouton de cuivre noir et le bouton de cuivre raffiné, on fait la différence des deux poids trouvés, on obtient celui du noir, et l'on peut alors calculer facilement la teneur exacte en cuivre de l'essai. Si l'on désigne par S le poids du cuivre noir, par G le poids du cuivre raffiné, S — G représente le noir, et, si P indique la quantité de plomb ajoutée, la véritable teneur en cuivre K du bouton essayé est :

$$K = G + \frac{S - G}{10} + \frac{P}{10}.$$

Dans les usines particulières de la *Haute-Hongrie*, les boutons de cuivre noir, contenant une quantité suffisante d'antimoine, sont raffinés sans addition de plomb ou quelquefois avec un peu de borax;

l'opération est effectuée sur des têts à pied, et l'on compte en plus par chaque quantité de 5 pour 100 de n oir 1 pour 100 de cuivre. Les essais ne doivent pas différer de plus de 1 1/4 pour 100, et l'on note la moyenne de trois essais.

Dans l'indication de la teneur en cuivre, on néglige les quantités inférieures à 1/2 pour 100, et l'on doit tenir compte de la teneur en argent lorsqu'elle est grande. Afin d'obtenir avec les substances très pauvres (avec une teneur au-dessous de 1 pour 100) des boutons assez gros pour être pesés, on ajoute lors du raffinage une quantité d'or égale à trois ou quatre fois la teneur en cuivre présumée, et lors de la pesée du bouton on retranche cette quantité.

Raffinage du cuivre sur coupelle. — Le *raffinage sur coupelle* était encore en usage dans le Hartz il y a quelques années; mais il a été abandonné pour les essais par voie humide; il est tout à fait convenable pour le cuivre noir riche en plomb; il consiste en une coupellation du cuivre impur avec du plomb, que l'on pratique en même temps qu'un deuxième essai avec du cuivre pur exactement dans les mêmes conditions, afin de connaître la quantité de cuivre scorifiée par le plomb et de cette façon pouvoir corriger le résultat.

Sur deux coupelles, préalablement desséchées dans le moufle chauffé au rouge blanc, on place, suivant la teneur en plomb du cuivre noir, un poids de plomb exempt de cuivre égal à celui du cuivre noir ou quatre fois plus grand (cette dernière quantité lorsque le cuivre ne contient pas de plomb); quand le plomb est en pleine fusion, on introduit dans l'une des coupelles le cuivre noir à essayer, dans l'autre un poids égal de cuivre pur, et l'on coupelle très chaud jusqu'à l'éclair, qui ici peut être observé avec plus de netteté que sur le têt. Immédiatement après l'éclair, on recouvre à l'aide d'une cuiller, avec du borax ou de la poudre de charbon, les boutons de cuivre contenus dans la coupelle encore dans le moufle, puis on retire celle-ci, on l'éteint dans l'eau, on la casse, on nettoie le bouton, que l'on aplatit, et l'on pèse. La coupellation du cuivre pur fait connaître combien de ce dernier a été scorifié par le plomb; avec ce poids on corrige le résultat obtenu, et, comme on l'a indiqué plus haut, il faut aussi ajouter le cuivre scorifié par le noir, c'est-à-dire que, comme dans le cas précédent, on ajoute au poids du bouton de cuivre raffiné un dixième du poids du noir, plus un dixième de la charge de plomb.

Méthode anglaise [1]. — On ne peut essayer d'après cette méthode que des minerais sulfurés purs et surtout exempts de plomb, et le procédé est également très inexact. Dans le comté de Cornouailles, on distingue deux espèces principales de substances : *a.* minerais ou produits avec une teneur en cuivre supérieure à 30 pour 100, qui ne sont pas fondus pour matte, et *b.* minerais ou produits avec une richesse en cuivre inférieure à 30 pour 100, que l'on fond d'abord pour matte, afin d'éliminer les gangues terreuses. On prend pour l'essai :

Des minerais avec une teneur en cuivre	au-dessous de 10 p. 100..	6gr,50
»	»	de 10 à 20 p. 100.........	13 ,00
»	»	de 20 p. 100 et au-dessus.	26 ,00

Au nombre des substances désignées en *a*, on compte : le cuivre en barres, qui est immédiatement soumis au raffinage, les oxydes et les sels de cuivre, qui sont d'abord fondus pour cuivre noir, et les combinaisons du cuivre avec le soufre, l'antimoine et l'arsenic, que l'on grille d'abord, que l'on fond ensuite pour cuivre noir et qu'enfin on raffine.

Parmi les substances désignées en *b*, on compte : les minerais sulfurés contenant des sulfures métalliques étrangers, les minerais pauvres, les scories, les minerais oxydés et sulfurés mixtes et ceux qui par fusion immédiate donnent une matte de cuivre, comme par exemple le cuivre panaché, enfin les minerais qui sont pauvres en soufre et exigent une addition de pyrite de fer.

Le point capital du procédé anglais est la concentration du cuivre dans la matte, et la méthode se divise en quatre opérations principales :

1° La fonte pour matte ;

2° Le grillage de la matte ;

3° La fonte pour cuivre brut ;

4° Le raffinage.

Grillage et fonte pour matte. — Lorsque la première opération consiste en un grillage, le creuset qui a servi pour celui-ci sert aussi pour la fusion subséquente ; mais, lorsque le grillage est effectué dans un têt à rôtir, on emploie le même têt pour le grillage de la matte. Le grillage a lieu au rouge sombre, et on le continue pendant environ dix minutes, jusqu'à ce que de petites flammes soient

[1] Percy, *Traité de métallurgie*, t. II.

produites par la combustion du soufre; on fond ensuite pour matte, avec addition de flux et d'oxydants en excès, dont la quantité ne doit pas être inférieure à 40 ou 50 grammes. Un mélange de 10 grammes de borax, de 10 grammes de verre, de 13 grammes de chaux et 13 grammes de spath fluor est tout à fait convenable; ce mélange n'est pas pesé, mais simplement mesuré, parce qu'il est aussi très important que la matte soit couverte complètement par la scorie, aussi bien dans le creuset que dans la lingotière. Les flux, mélangés intimement à l'aide d'une spatule avec le minerai ou la substance à essayer, sont introduits dans le creuset, et celui-ci est mis dans un fourneau à vent; au bout de vingt minutes environ, le dégagement gazeux cesse, le contenu du creuset est en fusion tranquille, et à ce moment on le retire du feu, on le secoue, afin de rassembler les particules adhérentes aux parois, et on le vide dans une lingotière. Quand la scorie est prise, on plonge la lingotière dans l'eau, et la matte et la scorie sont alors plus faciles à séparer.

La scorie ne doit pas contenir de granules de matte, autrement il faut la refondre avec du soufre ou de la pyrite, et l'on obtient encore une petite matte régule que l'on réunit à la première; la scorie est opaque, plus ou moins vitreuse et diversement colorée; elle se détache facilement de la matte, et, sous une pression pas trop forte, elle se partage en petits fragments anguleux. Si l'on a employé le sel comme couverture, il ne doit pas après la fusion être coloré en rougeâtre. Une *matte de bonne qualité* présente une surface convexe; elle est brun rouge, molle, pleine de fissures et très friable; si par sa composition elle correspond au *blue metal* (métal bleu), elle est bleue. Elle doit contenir de 40 à 60 pour 100 de cuivre, et autant que possible 50 pour 100. Une *matte bronze* ou *brute* est mate, à gros grains, pas du tout ou seulement un peu convexe; elle offre une surface ampoulée, elle est dure et la couleur de sa cassure fraîche varie du gris au jaune de laiton, suivant la teneur en fer et en cuivre. Sa cassure est cristalline, fibreuse ou grenue. La *matte fine* est fortement convexe, très lisse, à éclat demi métallique, presque noire, et sa cassure est vitreuse, dense, gris bleu foncé; une pareille matte est dure, peu friable et difficile à griller. Les trois sortes de mattes offrent la composition moyenne suivante :

	Coarse metal.	Blue metal.	White metal.
Cuivre......	27,74	58,61	72,70
Fer.........	35,05	16,50	5,42

Grillage de la matte. — On broie dans un mortier la matte obtenue, on nettoie celui-ci avec un peu de poudre de charbon, et l'on grille la poudre avec précaution dans un têt en élevant graduellement la température ; ce grillage est d'autant plus difficile que la matte contient plus de cuivre sulfuré, et il faut broyer les échantillons agglomérés avec de la poudre d'anthracite et les griller encore. A la fin du grillage, qui dure de quarante à quarante-cinq minutes, la matière doit encore être pulvérulente, et l'opération est terminée lorsqu'on ne sent plus l'odeur d'acide sulfureux. Le grillage en creusets, qui dans ce but doivent être tenus inclinés, mérite moins d'être recommandé.

Fonte pour cuivre brut. — Comme fondant, on emploie surtout la crème de tartre et le salpêtre; dans le laboratoire de l'École des mines de Londres, on se tient dans les limites suivantes relativement aux proportions des fondants :

	1.	2.	3.
Carbonate de sodium...	3 à 10 gr.	»	3 gr.
Crème de tartre........	3 à 10 »	3 à 13 gr.	3 à 6
Salpêtre...............	»	0,5 à 3 »	»
Borax..................	1 à 2 »	1 à 2 »	»
Poudre de charbon.....	»	»	0,3 à 0,6

La troisième formule convient pour les scories de cuivre raffiné et de cuivre brut, qui sont fondues directement pour cuivre brut; afin d'extraire le cuivre aussi complètement que possible des minerais ocreux, que l'on traite de la même manière, on y ajoute, lorsqu'ils contiennent de la silice et peu ou pas du tout de chaux et de peroxyde de fer, 1 gr. 3 à 3 grammes de salpêtre et de crème de tartre. La matte grillée est mélangée avec les fondants, jetée dans un creuset, et fondue à une vive chaleur dans l'espace de dix à quinze minutes; lorsque le dégagement gazeux a cessé, on vide le creuset dans une lingotière et l'on refroidit celle-ci en la plongeant dans l'eau. La scorie doit être noire et vitreuse; elle ne doit présenter ni taches, ni stries rouges, qui proviennent de ce que les réducteurs n'étaient pas en quantité suffisante, et le régule de cuivre doit pouvoir se laisser séparer facilement et nettement de la scorie. Les scories contenant du cuivre doivent être refondues. Il a déjà été question, lors de l'essai du cuivre par la méthode allemande, de l'influence exercée par les matières étrangères sur le produit de la fusion pour cuivre brut. Le fer rend ce dernier

plus pâle, plus dur, et sa surface est moins convexe; l'étain le rend plus dur, plus brun extérieurement, plus pâle dans sa cassure, qu'il ne modifie pas autrement; la présence du plomb ne peut pas être reconnue à l'aspect extérieur du bouton de cuivre, mais il rend sa cassure mate, grenue et gris bleu; l'antimoine et l'arsenic le rendent dur, cassant et jaune gris dans la cassure; le zinc lui communique une couleur plus jaune, et la cassure devient plus fibro-cristalline.

Raffinage. — On se sert du creuset employé pour la fonte pour cuivre brut, que l'on chauffe d'abord au rouge clair dans le fourneau à vent; on y introduit rapidement le cuivre brut; on ferme ensuite le four, mais incomplètement, de façon que l'on puisse observer le cuivre contenu dans le creuset, et lorsque, la surface d'abord trouble du métal est devenue claire et brillante sur les bords et que le milieu répand une lumière claire gris bleu (lorsque apparaît l'*œil* ou l'*étoile*), on ajoute du flux blanc cru, on laisse agir celui-ci pendant deux minutes, le four étant fermé, on retire ensuite le creuset du feu et on le vide dans une lingotière. Le raffinage ne doit pas durer plus de cinq à dix minutes; on ajoute quelquefois un peu de sel marin avec le flux cru, qui modère l'action trop rapide de ce dernier et favorise la séparation du plomb, de l'antimoine, etc. Aux cuivres bruts très impurs on ajoute un peu de borax, qui rend plus rapidement brillante la surface du bouton fondu, parce qu'il dissout les oxydes étrangers (fer, plomb, étain, etc.). On dit que l'on *claire* lorsqu'on soumet le régule de cuivre brut à plusieurs fusions successives avec le flux cru.

On broie la scorie de raffinage, on la fond deux fois avec de la crème de tartre et on la verse dans la lingotière; on isole les grains de cuivre qu'elle renferme et on pèse ceux-ci avec le cuivre raffiné.

Autres méthodes. — Les *minerais oxydés* sont soumis à une fusion réductrice et dissolvante, et le bouton de cuivre noir est raffiné; lorsque ces minerais sont pauvres, on ajoute lors de la fonte pour cuivre noir du plomb ou de l'arsenic afin de favoriser la séparation du cuivre, et, s'ils sont très quartzeux, on emploie dans le même but des battitures de fer, ou bien on en soumet d'abord une grande quantité à une fonte de concentration, et la matte obtenue est ensuite essayée comme à l'ordinaire.

Scories. — On en prend 5 grammes, que l'on fond sous une couverture de sel marin avec 5 grammes de flux noir et 5 grammes de verre; si les scories sont pauvres,on les fond,suivant leur teneur en cuivre, avec 5 à 50 pour 100 d'arsenic et 50 pour 100 de borax et de verre; on couvre également avec du sel marin.

Les *alliages de cuivre*, le cuivre noir et le cuivre brut exceptés, ne peuvent être essayés que par voie humide. Le cuivre noir, le cuivre brut et les loups sont immédiatement raffinés sur têt avec du borax; mais, à cause de leur grande teneur en fer, on n'en prend qu'environ 0 gr. 50.

Les essais de cuivre par voie sèche demandent beaucoup d'habitude, et ils sont de moins en moins employés.

Essais de cuivre par voie humide.

Analyses pondérales.

I. Dosage du cuivre a l'état métallique. — *a. Méthode suédoise modifiée d'après B. Kerl.* — Cette méthode est basée sur la précipitation du cuivre en solution sulfurique par le fer métallique et la pesée du cuivre métallique précipité; les autres métaux précipitables par le fer doivent être absents.

On pèse 5 grammes du minerai ou du produit métallurgique; on les fait digérer avec de l'eau régale jusqu'à décomposition complète et l'on évapore à siccité en ajoutant un peu d'acide sulfurique; on reprend ensuite avec de l'eau chaude acidulée avec de l'acide sulfurique, on filtre, on lave bien le résidu à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage ne laisse plus de tache rouge de cuivre sur une lame de fer polie; on introduit alors dans la dissolution une lamelle de tôle épaisse et bien propre ou quelques morceaux de fil de fer de 4 ou 5 millimètres de diamètre, et l'on fait bouillir dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée, et qu'un morceau de fil de clavecin bien décapé, plongé dans la solution, ne se colore plus en rouge cuivre. La précipitation achevée, on étend avec beaucoup d'eau chaude, on agite bien avec une baguette de verre, on laisse déposer et on décante avec précaution, on ajoute encore de l'eau chaude, on détache complètement le cuivre adhérent au fer en frottant avec les doigts, on laisse encore reposer et on lave encore deux ou trois

fois à l'eau chaude le cuivre précipité. Enfin, on décante une dernière fois, en entraînant avec le liquide les petites particules de charbon provenant du fer, et l'on fait en sorte de ne faire tomber aucune particule de cuivre. A l'aide de la fiole à jet, on fait ensuite tomber le cuivre dans une petite capsule de porcelaine tarée, on absorbe l'eau autant que possible avec du papier buvard, et l'on transporte la capsule contenant le cuivre encore humide dans une étuve ne renfermant pas de vapeurs acides, où l'on dessèche jusqu'à ce que deux pesées successives concordent.

Avant d'introduire le fer dans la solution de cuivre, il faut étendre celle-ci suffisamment, parce qu'autrement le cuivre forme un dépôt très adhérent, et il ne peut pas être détaché du fer et entraîné par lavage. La présence de l'argent et du plomb dans la substance essayée n'offre pas de grands inconvénients; lors de la dissolution, le premier reste sous forme de chlorure et le second à l'état de sulfate. Les métaux du groupe or-platine doivent être séparés de la dissolution par précipitation des groupes cuivre et fer avec le sulfure de sodium, et les sulfures métalliques, précipités et séparés par le filtre, sont ensuite traités comme la substance à essayer après avoir été lavés sur le filtre et enlevés de ce dernier; le cuivre seul est alors dissous, tandis que l'antimoine et l'étain restent, et, une fois la filtration effectuée, on évapore à sec en ajoutant de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. Lorsque le mercure est présent, on met le cuivre desséché dans une petite capsule de porcelaine, et en le chauffant au rouge dans le moufle on le transforme en bioxyde de cuivre, tandis que le mercure se volatilise.

100 parties de bioxyde de cuivre contiennent 79,88 parties de cuivre métallique. En présence du bismuth, cette méthode est trop compliquée, et il faut alors avoir recours à un autre procédé.

D'après *Fr. Mohr* [1], on dose le cuivre par précipitation à l'état métallique de la manière suivante : On réduit en poudre fine 5 à 10 grammes de la substance à essayer, on les chauffe avec de l'acide sulfurique, de l'eau et un peu d'acide azotique dans une capsule de porcelaine couverte, on évapore à sec, à la fin on élève suffisamment la température pour brûler le soufre, qui a pu se séparer, et volatiliser l'acide libre; on laisse refroidir, on ajoute de

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. I, p. 143.

l'acide azotique et très peu d'acide sulfurique,et on procède comme il vient d'être dit, enfin on répète la même opération en ajoutant simplement de l'acide azotique. Tout l'oxyde de fer est ainsi transformé en sel difficilement soluble, le plomb, l'étain et l'antimoine sont séparés, et, en reprenant par l'eau et faisant bouillir le résidu après refroidissement on obtient une solution de sulfate de cuivre ne contenant que très peu de matières étrangères; on filtre dans une capsule de platine, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et, après la séparation de l'argent qui peut être présent, on filtre dans une autre capsule de platine et l'on chauffe en ajoutant quelques petits morceaux de zinc pur. Le cuivre se dépose sur le platine et le zinc, et, lorsque tout est précipité (ce que l'on reconnaît en essayant le liquide avec une solution d'hydrogène sulfuré), on sépare le cuivre du zinc par lavages, on laisse déposer, on décante et l'on ajoute de l'eau bouillante contenant de l'acide chlorhydrique; le cuivre précipité offre alors une belle couleur rouge rose; enfin, on lave rapidement avec précaution avec de l'eau bouillante, afin de ne rien perdre; on dessèche au bain-marie, et, après avoir laissé refroidir la capsule dans l'exsiccateur, on la pèse avec son contenu, jusqu'à ce que deux pesées successives concordent. Le poids trouvé moins celui de la capsule représente le poids du cuivre métallique. Dans cette méthode, il est essentiel d'éviter le contact de l'air atmosphérique sur le cuivre, tant que celui-ci se trouve lors du lavage dans une eau contenant de l'acide libre; il faut aussi que tout le cuivre soit extrait du minerai désagrégé, ce dont on doit s'assurer en essayant le résidu non dissous.

Suivant *A. Classen* [1], on obtient des résultats très exacts en employant, à la place du zinc, le cadmium en baguettes; le cadmium se dissout dans les acides d'une manière moins tumultueuse que le zinc, et la méthode serait tout à fait sûre. Mais il ne faut pas employer du cadmium laminé, parce que, surtout dans des solutions très concentrées, il se divise facilement en petits morceaux, et il est alors plus difficile à éliminer.

b. Dosage du cuivre par électrolyse. — D'après *Lukov* [2], on procède comme il suit : On met dans un petit gobelet de verre 1 ou 2 grammes du minerai brut (on ne calcine que les minerais contenant du bitume

[1] *Journal f. prakt. Chemie*, t. XCVI, p. 259; *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. IV, p. 437.
[2] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. VIII, p. 23, et t. XI, p. 1.

et du charbon); sur les parois internes du vase on projette à l'aide de la fiole à jet 2 ou 3 centimètres cubes d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2; on ajoute 10 à 15 gouttes d'acide sulfurique pur concentré et 10 à 20 gouttes d'acide chlorhydrique; on couvre le gobelet avec un verre de montre percé en son milieu d'un trou de 18 à 20 millimètres de diamètre, et l'on chauffe au bain de sable d'abord modérément et ensuite assez fortement pour expulser tout l'acide sulfurique. L'addition de ce dernier acide a pour but de favoriser l'action oxydante de l'acide azotique et de transformer la chaux en un sel difficilement soluble; le fond du gobelet, qui a 50 millimètres de hauteur, doit être plat, afin que le sel, en se déposant, puisse former une couche partout également épaisse. Lorsque le vase s'est refroidi, on désagrège le résidu salin à l'aide d'une baguette de verre pointue, puis avec de l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2 étendu de six fois son volume d'eau on lave la baguette de verre, le verre de montre, puis les parois du vase, en employant pour cela une quantité de liquide suffisante pour remplir le gobelet à peu près à moitié; on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide tartrique [1], et maintenant on dispose dans le gobelet de verre une spirale en platine faite avec un fil d'environ 1 millimètre de diamètre et long de 20 centimètres. En introduisant la spirale avec précaution dans le liquide, celui-ci reste clair; on prend ensuite une lame de platine de 60 millimètres de longueur sur 30 de largeur, on la pèse exactement, puis on la courbe de façon à lui donner la forme d'un cylindre et on la fixe à un fil de platine; on place la lame de platine ainsi disposée dans le gobelet de verre de façon que son bord inférieur se trouve à 2 ou 3 millimètres au plus de la spirale et que l'extrémité verticale du fil formant le prolongement de la spirale se trouve à peu près dans l'axe du cylindre de platine; celui-ci est maintenu au moyen d'une vis de pression, adaptée à un bras mobile verticalement sur un support, et il est mis en communication avec le pôle zinc de la pile, tandis que le fil formant le prolongement de la spirale est mis en rapport avec le pôle cuivre.

La lame de platine formant le pôle négatif se recouvre très promptement de cuivre métallique, dont on reconnaît la précipitation complète à ce qu'un petit crochet de fil de platine appliqué

[1] Pour séparer complètement l'argent d'avec le cuivre; la teneur en argent déterminée par coupellation est ensuite retranchée du poids du cuivre.

sur le cylindre et plongeant dans le liquide n'est plus rougi par du cuivre précipité, mais reste parfaitement brillant. Lorsque tout le cuivre est précipité, on enlève le cylindre en platine sans le séparer de la pile, puis on desserre la vis, on plonge plusieurs fois le cylindre couvert de cuivre dans un vase contenant de l'eau chaude, afin de dissoudre les matières restées adhérentes; on lave encore à l'alcool et l'on dessèche dans une étuve à 90-95°. On pèse ensuite la lame de platine sèche, et l'excès de poids trouvé représente la quantité du cuivre précipité.

L'appareil qui vient d'être décrit pour la précipitation galvanique du cuivre d'après *Lukov* est représenté par la figure 146; il est mis en communication avec 4 ou 6 éléments de *Kruger* (figure 102, p. 82).



Fig. 146. — Appareil de Lukov pour le dosage du cuivre par électrolyse.

Le dosage du cuivre par voie électrolytique offre plusieurs avantages : toutes les opérations sont faites proprement, tous les phénomènes jusqu'à la fin de l'expérience peuvent être suivis de l'œil, et, s'il se produit des troubles, on peut facilement s'en apercevoir; on peut reconnaître à sa couleur la pureté du cuivre précipité, et, suivant le nombre d'appareils dont on dispose, on peut effectuer en même temps plusieurs essais; enfin, si l'on fait abstraction du coût de l'appareil, dépense qui est faite une fois pour toutes, les essais sont peu coûteux, et l'on n'a que peu de nettoyages à effectuer.

Lorsque de l'argent se trouve à côté du cuivre, il est préférable de séparer d'abord ce dernier. Pour cela, il est nécessaire de connaître la teneur en argent de la substance soumise à l'essai; on désagrège ensuite avec précaution et complètement 2 grammes de la matière au moyen de l'acide azotique, et l'on précipite exactement l'argent en ajoutant à la liqueur un nombre de centimètres

cubes de solution normale décime de sel marin égal au nombre de milligrammes d'argent contenus dans l'essai ; après quoi on neutralise la dissolution par l'ammoniaque et on ajoute 15 ou tout au plus 20 centimètres cubes d'acide azotique. On filtre ensuite dans un vase en verre jaugé de 200 centimètres cubes, que l'on remplit exactement jusqu'au trait. La présence des sulfates et de l'acide chlorhydrique doit être évitée; aussi la précipitation de l'argent doit-elle être faite exactement avec la solution normale décime de sel marin ou un acide chlorhydrique étendu ayant exactement la même valeur, parce que toute trace d'acide chlorhydrique libre trouble la séparation du cuivre à l'état solide. Comme, en outre, il n'est pas très facile, sans rompre la communication avec la pile, de retirer du liquide la lame de platine sur laquelle le cuivre s'est précipité, il est nécessaire d'enlever d'abord, avant d'interrompre le courant, le liquide duquel le cuivre a été précipité, parce que ce liquide acide, après la rupture du courant, retient un peu du cuivre déjà précipité, et d'autant plus que la surface de la lame de platine est plus grande. La méthode employée dans ce but à *Eisleben* est décrite dans le mémoire original cité précédemment, mais on arrive aussi au même résultat en aspirant le liquide à l'aide d'une pipette et ajoutant ensuite de l'eau chaude.

Parmi les métaux qui peuvent se trouver avec le cuivre dans les substances essayées, le zinc, le fer, le nickel, le cobalt, le chrome, les métaux alcalins, terreux et alcalino-terreux ne sont *pas du tout précipités;* le plomb et le manganèse le sont *complètement* sous forme de peroxydes au pôle positif, l'argent *en partie* au même pôle, et le mercure et le bismuth le sont à l'état métallique au pôle négatif; le mercure se précipite avant le cuivre, et le bismuth ne se sépare que lorsque la majeure partie du cuivre est déjà précipitée. On a déjà indiqué précédemment comment on évite les inconvénients de la présence de l'argent; mais le corps à essayer ne doit contenir ni mercure ni bismuth. L'arsenic de l'acide arsénique et l'antimoine de l'acide antimonique sont également séparés, bien que longtemps après la précipitation du cuivre; aussi ces corps ne doivent-ils pas être présents; du reste, l'antimoine est éliminé lors de la dissolution dans l'acide azotique.

Le dosage électrolytique du cuivre est appliqué à l'essai des minerais non seulement dans le *Mansfeld,* mais encore dans les usines du *Hartz inférieur ;* on emploie pour cela le liquide filtré provenant

des essais de plomb par l'acide sulfurique; on étend ce liquide à un litre, on en mesure 250 centimètres cubes, à l'aide d'une pipette; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; s'il y a de l'arsenic et de l'antimoine, on traite le précipité par le sulfure d'ammonium, afin de séparer les sulfures de ces deux métaux, puis on dissout le précipité dans 25 à 30 centimètres cubes d'acide azotique modérément concentré, on étend avec de l'eau, on filtre, et l'on précipite par un courant galvanique le cuivre du liquide filtré.

D'après des expériences effectuées dans le laboratoire d'*Eisleben* [1], le dosage électrolytique du cuivre est aussi très convenable pour déterminer la teneur des *minerais riches en cuivre*. On prend dans ce but 2 grammes du minerai à essayer, on les fait digérer avec 40 centimètres cubes d'eau régale ou d'acide azotique et 4 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, on évapore à sec, et l'on brûle le soufre séparé en chauffant fortement; afin d'éviter autant que possible des pertes de substance, la dissolution, l'évaporation et l'élimination du soufre doivent être faites avec les plus grandes précautions. Afin d'isoler l'argent, on mélange, comme il a été déjà dit précédemment, la solution, qui contient les sulfates neutres, avec la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique étendu dont on connaît la valeur chimique, puis on filtre dans le gobelet de verre où doit avoir lieu la précipitation du cuivre, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,2 et l'on étend le liquide filtré à 200 centimètres cubes.

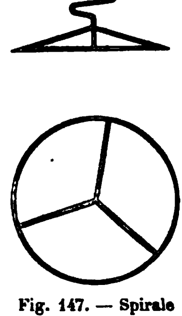


Fig. 147. — Spirale en platine.

On agite bien, on place dans le vase une spirale de platine pesant environ 16 grammes (fig. 147), puis un cône de même métal du poids de 20 grammes environ (fig. 148), que l'on suspend de façon que son bord inférieur ne soit distant du pied de la spirale que de 1/2 centimètre ou de 1 centimètre au plus lorsqu'on essaie des alliages riches en cuivre (voy. la fig. 103, p. 84). On emploie un cône en platine, et l'on fend celui-ci en plusieurs endroits, parce

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. XI, p. 1.

qu'avec un cylindre, surtout quand les substances essayées étaient riches en fer, il se produisait une coloration brun-noir autour de l'électrode négative, par suite de l'action du bioxyde d'azote sur le protoxyde de fer ; cette coloration augmentait avec la précipitation du cuivre et se montrait toujours en dehors du cylindre, où le dégagement de l'oxygène était très faible, tandis qu'on ne la remarquait pas à l'intérieur du cylindre, où une grande quantité d'oxygène était séparée ; ce cône muni de fentes non seulement empêche les pertes par projection au pôle positif (la spirale), mais encore permet, avec les substances riches en fer, la dissémination incessante de l'oxygène mis en liberté à l'intérieur du cône, et de cette façon on évite la réduction partielle de l'acide azotique libre en bioxyde d'azote et celle du peroxyde de fer en oxydule, et par suite la coloration brun-noir du liquide soumis à l'essai.



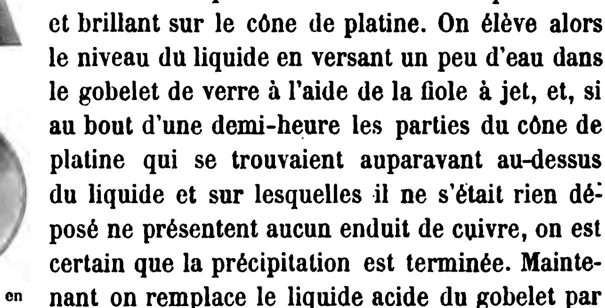




Fig. 148. — Cône en platine.

Au bout de dix-huit heures environ, tout le cuivre s'est séparé sous forme d'un dépôt solide et brillant sur le cône de platine. On élève alors le niveau du liquide en versant un peu d'eau dans le gobelet de verre à l'aide de la fiole à jet, et, si au bout d'une demi-heure les parties du cône de platine qui se trouvaient auparavant au-dessus du liquide et sur lesquelles il ne s'était rien déposé ne présentent aucun enduit de cuivre, on est certain que la précipitation est terminée. Maintenant on remplace le liquide acide du gobelet par de l'eau, que l'on renouvelle jusqu'à ce qu'elle n'ait plus de réaction acide ; on desserre les vis qui maintiennent les fils de la pile, et l'on procède comme il a été indiqué précédemment.

L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le sélénium doivent être absents, parce qu'ils se précipitent après le cuivre, se déposent par-dessus et noircissent sa surface. A Eisleben, on élimine l'arsenic en chauffant au rouge dans le moufle pendant quelques instants le cône de platine lavé ; l'enduit noir est ainsi éliminé et le cuivre oxydé ; on met ensuite le cône de platine refroidi dans un petit gobelet de verre, on le fait communiquer avec le pôle cuivre d'une petite pile, on suspend par-dessus un cylindre en platine préalable-

ment pesé, que l'on met en communication avec le pôle zinc ; on ajoute une quantité suffisante d'acide azotique étendu de six parties d'eau et lorsque le cuivre s'est déposé sur le cylindre extérieur, on le lave et on le dessèche comme il est indiqué plus haut. De cette façon, l'opération est, il est vrai, retardée de quelques heures, mais elle donne de bons résultats.

A Eisleben, on dispose, pour les essais journaliers, de 12 grandes piles de six éléments de *Pincus* (fig. 103) et d'un même nombre de petites piles de trois éléments ; on fait par jour avec les premières douze essais et avec les secondes vingt-quatre, et ces essais sont effectués avec facilité par une seule personne. Les grandes piles sont faciles à surveiller, très propres et exigent peu de dépenses, elles sont faciles et commodes à nettoyer, et elles donnent des courants forts et constants. Le dernier tour de la spirale des appareils où s'effectue la précipitation est assez grand pour qu'il touche la paroi interne du vase, afin que l'extrémité droite du fil se trouve bien verticalement dans le milieu du vase.

3. *Dosage du cuivre à l'état de sulfure.* — On désagrège dans l'eau régale 1 ou 2 grammes de la substance à essayer, on ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique, et l'on chauffe, jusqu'à ce que des nuages blancs d'hydrate d'acide sulfurique commencent à se dégager, puis on étend et l'on filtre ; on porte le liquide filtré à l'ébullition, et à l'aide d'une grande pipette on fait couler une solution d'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité et que le liquide commence à se troubler par suite de la séparation du soufre. On continue l'ébullition jusqu'à ce que ce précipité se prenne en masse, mais en procédant avec beaucoup de précaution, parce qu'il se produit des soubresauts à l'intérieur du vase ; on filtre ensuite le liquide bouillant, on lave bien à l'eau bouillante dans la pointe du filtre. Le lavage doit être fait rapidement, parce qu'il s'oxyde facilement un peu de cuivre, qui passe sous forme de sulfate dans le liquide filtré ; ce dernier doit être incolore s'il ne contient pas du cuivre et du nickel ; le précipité est ensuite bien desséché avec le filtre, puis détaché avec précaution de ce dernier ; le filtre, débarrassé autant que possible du sulfure de cuivre, est incinéré dans un creuset de porcelaine, puis le précipité y est ajouté, le creuset est fermé avec un couvercle et chauffé modérément sur une lampe à alcool, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de petites flammes bleues de soufre en combustion. Le bisul-

fure de cuivre est ainsi transformé en protosulfure ; un atome de soufre du sulfure de cuivre et le soufre provenant du précipitant ajouté en excès sont expulsés et le soufre en se dégageant brûle au contact de l'air ; lorsque la flamme a complètement disparu, on laisse refroidir le creuset couvert et on le pèse. 100 parties de protosulfure de cuivre contiennent 79,89 parties de cuivre.

La précipitation avec l'hyposulfite de sodium est plus commode qu'avec le gaz hydrogène sulfuré, parce que la première se fait plus rapidement et que la filtration du liquide bouillant est aussi plus rapide, et par suite les essais exigent moins de temps ; si l'on emploie l'hydrogène sulfuré, il faut faire passer ce gaz au moins pendant une heure dans la solution bouillante, pour que la séparation du cuivre soit complète. Si l'antimoine et l'étain sont présents dans la substance soumise à l'essai, il faut les séparer lors de la dissolution par digestion avec de l'acide azotique et filtration ; le plomb et l'argent restent lors du traitement par l'eau régale et l'acide sulfurique, le mercure et l'arsenic sont volatilisés lors de la calcination, mais dans le cas de la présence du cadmium et du bismuth on obtient des résultats trop élevés, et la méthode est alors inapplicable.

Il est, il est vrai, plus exact de calciner le précipité dans un creuset de *Rose* en ajoutant du soufre et faisant passer un courant d'hydrogène (voy. p. 291) ; cependant l'erreur qui peut se produire en procédant comme il a été dit plus haut est peu importante, parce que, toutes les autres opérations ayant été faites exactement, le bioxyde de cuivre qui se forme pendant la calcination dans un creuset ordinaire ne contient pas la même quantité de cuivre que le sulfure de cuivre. L'essai est plus facile à effectuer d'après le procédé décrit précédemment.

Frésénius [1] indique le procédé suivant pour le *dosage du cuivre sous forme de sulfure dans les pyrites cuivreuses, les pyrites grillées et les résidus du lessivage de celles-ci :* Dans un petit tube de verre muni d'un bouchon (en verre), on introduit, lorsqu'elle est encore chaude, la substance (8 à 10 grammes environ), réduite en une poudre extrêmement fine et desséchée pendant plusieurs heures à 100° ; après le refroidissement, on pèse le petit tube avec son contenu, et l'on verse dans un petit ballon environ 5 grammes de pyrite

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie,* t. XVI, p. 335.

et 3 ou 4 grammes seulement des pyrites grillées, lessivées ou non lessivées ; on pèse de nouveau le petit tube après l'avoir bouché, et l'on connaît ainsi le poids de la quantité de substance prise pour l'essai.

On arrose la pyrite avec 6 ou 7 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,17, et l'on chauffe, puis on ajoute peu à peu 20 à 22 centimètres cubes d'acide azotique à 1,37 de densité, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de réaction, et, ayant incliné le ballon, on laisse digérer pendant plusieurs heures en chauffant modérément. La décomposition achevée, on verse le contenu du ballon dans une capsule de porcelaine, on lave deux fois ce dernier en employant à chaque fois 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,12 et on le met de côté ; maintenant on évapore au bain-marie presque jusqu'à sec le contenu de la capsule, on ajoute 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,12, on chauffe, on étend avec de l'eau et l'on filtre dans un ballon contenant environ un demi-litre, on lave avec de l'eau le ballon où l'on a fait la dissolution, et l'on fait tomber sur le filtre le résidu non dissous qui peut se trouver au fond de ce ballon. On dessèche le filtre, on l'incinère, on traite le résidu composé en partie de sulfate de plomb par 1 centimètre cube d'eau régale (préparée avec trois parties d'acide chlorhydrique et une d'acide azotique), on évapore à sec, on chauffe le résidu avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,12, on étend un peu, et dans le ballon contenant la solution principale on filtre la liqueur qui renferme le chlorure de plomb avec encore un peu de cuivre, enfin on étend à 400 centimètres cubes.

On fait digérer dans un ballon, jusqu'à décomposition complète, les *pyrites grillées* (lessivées ou non), avec 24 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,17 et 6 centimètres cubes d'acide azotique à 1,37 de densité, on étend la dissolution, on filtre, on lave le résidu sur le filtre, on dessèche, on incinère le filtre et l'on traite le résidu dans un creuset avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,17 et quelques gouttes d'acide azotique, on évapore à sec, puis on chauffe avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,12, on étend la dissolution et on la réunit à la solution principale, que l'on étend également à 400 centimètres cubes.

Des dissolutions ainsi obtenues on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré en chauffant à 70°, on filtre pour séparer le précipité, on lave celui-ci et on le dessèche ; le précipité est rouge brun, et il contient avec le sulfure de cuivre beaucoup de soufre, du sulfure d'arsenic, du sulfure de plomb et un peu de sulfure d'antimoine ; le précipité provenant des pyrites grillées renferme beaucoup moins de sulfure d'arsenic, et celui des pyrites grillées lessivées se compose en majeure partie de soufre.

On fait tomber le précipité sur un verre de montre, on incinère le filtre dans un creuset de porcelaine, on y ajoute le précipité et l'on chauffe au rouge au milieu d'un bon courant d'air ; on ajoute alors 5 centimètres cubes d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2, on chauffe, on filtre dans une capsule de porcelaine, et on lave, puis on incinère de nouveau le filtre, on chauffe avec 2 centimètres cubes du même acide azotique, on étend, on filtre dans le vase contenant la solution principale et on lave le filtre. On mélange avec 12 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu la solution contenant le cuivre et le plomb sous forme d'azotates, on évapore au bain-marie, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé, on ajoute un peu d'eau et l'on filtre pour séparer le sulfate de plomb, qu'on lave avec de l'eau chargée d'acide sulfurique. Dans le liquide filtré on précipite de nouveau le cuivre par l'hydrogène sulfuré à 70°, on filtre et on lave sur le filtre le précipité de sulfure de cuivre, enfin on calcine ce dernier avec la cendre du filtre et un peu de soufre dans un creuset de *Rose* au milieu d'un courant d'hydrogène.

Le bioxyde de cuivre, le protoxyde de cuivre et le sulfate de cuivre peuvent être transformés directement en sulfure par chauffage avec de la poudre de soufre au milieu d'un courant d'hydrogène dans le creuset de *Rose*, et la teneur en soufre peut ainsi être déterminée.

Procédés volumétriques.

Analyses par précipitation.

I. Dosage du cuivre sous forme de ferrocyanure d'après Galetti. — Cette méthode convient surtout pour l'essai des pyrites de cuivre et des pyrites ferrugineuses cuprifères ; on procède de la manière

suivante [1] : On fait digérer 1 gramme de la substance à essayer avec de l'acide azotique concentré jusqu'à décomposition complète, on ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit de moitié, on étend et l'on précipite le fer avec un excès d'ammoniaque. On fait ensuite bouillir, et l'on ajoute de l'acide acétique en quantité suffisante pour donner au liquide une couleur vert émeraude, on agite, on fait encore bouillir pendant deux minutes, et l'on ajoute une nouvelle quantité d'ammoniaque ; on filtre pour séparer le précipité de fer, et on lave bien avec de l'acétate acide d'ammonium, préparé en neutralisant vingt parties en poids d'acide acétique avec de l'ammoniaque, et ajoutant 15 parties en poids d'acide acétique et 585 parties d'eau. Maintenant on acidifie la solution avec de l'acide acétique, en ayant soin de ne pas ajouter un grand excès de ce dernier, et c'est pour cela qu'il faut employer une solution étendue de une partie d'acide acétique avec dix parties d'eau.

Aux minerais pauvres ne contenant pas plus de 6 pour 100 de cuivre on ajoute lors de la dissolution 0 gr. 1 de cuivre pur, que l'on retranche lors du calcul de l'analyse; des minerais renfermant plus de 12 pour 100 de cuivre, on ne prend pour l'essai que 0 gr. 5. Avant de procéder à l'essai, il faut séparer du cuivre le zinc, le nickel et le cobalt; c'est pourquoi on dissout d'abord les minerais contenant ces métaux, puis on précipite le cuivre, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide bouillant, on filtre, on redissout le résidu sur le filtre et l'on procède ensuite comme il a été dit précédemment.

Préparation de la liqueur titrée. — Pour préparer la solution de ferrocyanure de potassium, on dissout 50 gr. 225 de ce sel dans une quantité d'eau suffisante pour que la solution pèse 1000 grammes, et l'on recommande d'effectuer l'essai et la détermination du titre avec des liquides semblables et des quantités à peu près égales; on détermine le titre avec une solution de cuivre, que l'on obtient en dissolvant 0 gr. 2 de cuivre pur dans l'acide azotique, sursaturant avec de l'ammoniaque, acidifiant avec de l'acide acétique et ajoutant une quantité suffisante d'acétate acide de sodium pour faire le volume de un demi-litre.

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. IV, p. 213; t. VIII, p. 135, et t. XIV, p. 189.

Maintenant, au liquide filtré, sursaturé avec de l'acide acétique très étendu, on ajoute à l'aide d'une burette la solution de ferrocyanure de potassium, et, lorsque celle-ci ne produit plus de précipité, l'essai est terminé. En chauffant à 40°, on favorise le dépôt du ferrocyanure de cuivre. Il est convenable d'effectuer deux essais, et l'on considère le premier comme un essai préliminaire ; lors du second, on ajoute en une seule fois un peu moins de réactif que lors du premier et l'on termine le titrage avec beaucoup de précaution.

II. Dosage du cuivre avec le sulfure de sodium, d'après Pelouze. — Cette méthode est basée sur ce fait que le cuivre a pour le soufre une affinité plus grande que les autres métaux, le cuivre en solution ammoniacale bouillante étant précipité par le sulfure de sodium plus tôt que les autres métaux, et la méthode est surtout applicable aux alliages du cuivre (cuivre noir et cuivre brut). La fin de la précipitation est indiquée par la décoloration complète de la solution bleue.

On prend pour l'essai un gramme de la substance, que l'on décompose complètement par l'eau régale, on sursature par l'ammoniaque, on fait bouillir et l'on filtre. Lorsqu'il y a du fer, il faut, pour extraire complètement le cuivre, redissoudre le précipité et précipiter encore par l'ammoniaque, opération qui, dans certaines usines, doit être répétée deux fois ; la présence de l'arsenic trouble le résultat et empêche de reconnaître la réaction finale, parce que l'arséniate de fer se dissout en partie dans l'ammoniaque avec une couleur brune. La solution chauffée à 60 ou 80° est titrée jusqu'à décoloration avec une solution de sulfure de sodium dont le titre est fixé de façon que 1 centimètre cube précipite environ 0 gr. 01 de cuivre ; pour la fixation du titre, on emploie une solution de cuivre qui contient 10 grammes de cuivre par litre ; on en mesure avec une pipette 20 centimètres cubes = 0 gr. 2 de cuivre, que l'on sursature par l'ammoniaque, que l'on étend et que l'on titre en chauffant à 60 ou 80°. En titrant la solution bouillante à la température indiquée, le précipité offre la composition : $5CuS + CuO$, combinaison qui se dépose plus rapidement et s'oxyde moins facilement que le bisulfure de cuivre simple. Il ne faut pas cependant titrer à une température plus élevée, parce qu'alors il se produit un précipité plus riche en bioxyde, et une partie du cuivre reste en dissolution sous forme d'oxydule, qui ne colore pas la liqueur, ce

qui fait que l'on obtient des résultats inexacts. Afin de rendre la réaction plus facile à reconnaître et d'avoir la certitude que l'on n'a pas ajouté un excès de sulfure de sodium, *Künzel*[1] recommande de faire vers la fin une épreuve à la touche; il emploie dans ce but du *sulfure de zinc hydraté,* que l'on prépare de la manière suivante : on dissout du zinc dans l'acide chlorhydrique, on sursature la solution par l'ammoniaque et l'on mélange le liquide ammoniacal bouillant avec un peu de sulfure de sodium pour précipiter le plomb, on filtre et au liquide filtré on ajoute du sulfure de sodium en quantité telle qu'il reste encore un peu de zinc en dissolution. n filtre et on étend le précipité uniformément sur du papier à filtre plié en plusieurs doubles. Une goutte du liquide à essayer ne doit plus colorer en brun ce sulfure de zinc fraîchement précipité, qui donne encore une réaction très nette avec les solutions de cuivre.

Préparation du sulfure de sodium. — On prépare d'abord une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on partage celle-ci en deux parties, et dans une moitié on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que ce gaz ne soit plus absorbé, et alors on ajoute l'autre moitié de la solution de soude. Un excès de soude caustique n'est pas nuisible; cependant le mélange ne doit pas sentir l'hydrogène sulfuré, et si cela était, il faudrait préparer une nouvelle solution de soude et, en ajouter une quantité suffisante pour faire disparaître l'odeur. Le sulfure de sodium doit être incolore ; on le conserve dans de petits flacons bien bouchés.

Vollhard[2] a indiqué une méthode de dosage du cuivre qui repose sur la précipitation de ce métal en solution azotique pas trop acide par le sulfocyanure d'ammonium; la quantité de sulfocyanure ajoutée en excès est titrée avec une solution d'argent.

Analyses par réduction.

I. Dosage du cuivre par l'hyposulfite de sodium et l'iodure de potassium, d'après de Haen[3]. — Dans cette méthode, le cuivre est déterminé par la quantité d'iode qui est séparée lorsqu'un sel de

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. II, p. 373.
[2] *Die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium*, Leipzig, 1878.
[3] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, p. 237.

bioxyde de cuivre qui se trouve en solution est mélangé avec un excès d'iodure de potassium :

$$CuSO^4 + 2KI = CuI + K^2SO^4 + I.$$

L'iode devenu libre est ensuite mesuré avec une solution d'hyposulfite de sodium.

Les acides azotique et chlorhydrique libres, ainsi que le peroxyde de fer, l'acide arsénieux, l'oxyde d'antimoine, et en général les substances qui décomposent l'iodure de potassium ne doivent pas être présentes, et après l'addition de l'iodure de potassium, la solution ne doit pas être abandonnée à elle-même pendant plus de dix minutes, parce que autrement les résultats sont inexacts. La substance à essayer doit être sous forme de sulfate dans une solution neutre ou très peu acide.

On fait digérer dans l'eau régale 0 gr. 5 à 1 gramme des substances riches et 3 à 5 grammes des substances pauvres ; en évaporant à sec après addition d'acide sulfurique, on expulse entièrement les acides azotique et chlorhydrique, on reprend avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et l'on chauffe doucement ; on précipite ensuite le fer par l'ammoniaque, on filtre, on lave à l'eau bouillante, et au liquide filtré on ajoute de nouveau de l'acide sulfurique étendu jusqu'à disparition de la couleur bleue. La solution offre la concentration la plus convenable, lorsque 100 centimètres cubes contiennent 1 ou 2 grammes de bioxyde de cuivre; on étend donc la la solution primitive à un certain volume, en se basant sur la teneur en cuivre supposée. On introduit dans un flacon à l'émeri 10 centimètres cubes de cette solution avec 10 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium (une partie d'iodure de potassium dans dix parties d'eau), on agite bien, on laisse reposer pendant dix minutes, puis on détermine l'iode séparé à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium, dont le titre a été fixé de la même manière avec une solution de cuivre de richesse connue.

Cette méthode peut être appliquée au dosage du cuivre dans les mattes et les cuivres bruts ; la solution de cuivre ne doit pas être trop étendue, parce que le protoiodure de cuivre est un peu soluble, il absorbe de l'iode et forme, d'après *Ch. Mohr*, avec l'iodure de potassium, un sel double facilement soluble. La précipitation du protoiodure de cuivre n'est pas, par suite, toujours complète. On peut rendre la précipitation plus régulière en ajoutant du chlorure d'am-

monium, et il faut éviter un excès d'iodure de potassium; il vaut mieux, une fois la décoloration terminée avec l'hyposulfite, ajouter de nouveau un peu d'iodure de potassium, afin de voir si tout le cuivre a bien été précipité. On recommande aussi d'ajouter un excès d'hyposulfite de sodium et de titrer de nouveau jusqu'au bleu avec la solution décime d'iode. Mais on peut également précipiter le cuivre par le zinc, le dissoudre dans l'acide sulfurique, évaporer, etc., et ensuite essayer la dissolution comme il a été indiqué précédemment. Cependant les résultats laissent à désirer; ils s'éloignent souvent beaucoup de la teneur véritable en cuivre et présentent entre eux de notables différences.

II. Dosage du cuivre par le perchlorure de fer et le caméléon d'après Schwarz [1]. — Cette méthode de dosage du cuivre, modifiée par *Fr. Mohr*, repose sur l'oxydation du cuivre à l'état d'oxydule par le perchlorure de fer et le titrage de la quantité équivalente du sel de protoxyde de fer au moyen du permanganate de potassium. On prend pour l'essai 1 gramme de substance que l'on décompose complètement par l'eau régale; on étend, on filtre, on chauffe, on neutralise par le carbonate de sodium, on ajoute du tartrate neutre de potassium et de l'hydrate de potasse, jusqu'à ce que tout le cuivre se soit dissous en donnant un liquide bleu foncé; on chauffe ensuite à 61 ou 62° et l'on ajoute du sucre de raisin pur, qui réduit le bioxyde de cuivre en oxydule et le précipite. On filtre pour séparer le précipité rouge de protoxyde de cuivre, on lave bien ce dernier à l'eau bouillante, on l'introduit dans un ballon à large col, où on le chauffe avec du perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique; il se produit la réaction suivante :

$$Cu^2O + Fe^2Cl^6 + 2HCl = 2CuCl^2 + 2FeCl^2 + H^2O.$$

On titre par le caméléon le sel de protoxyde de fer formé. Comme dans le protoxyde de cuivre, 2 de cuivre, de même que 2 de protoxyde de fer, ont besoin pour se suroxyder de 1 d'oxygène, 1 de fer = 56 correspond à 1 de cuivre = 63,6; d'où il suit que l'on trouve la teneur en cuivre d'après la proportion suivante :

56 : 63,6 = f, la quantité de fer trouvée : x, la quantité de cuivre cherchée.

On a déjà parlé des erreurs qui se produisent lors du titrage de

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 84.

solutions chlorhydriques avec le caméléon (voy. *Dosage du fer par le procédé Margueritte*, p. 205).

III. DOSAGE DU CUIVRE AVEC LE PROTOCHLORURE D'ÉTAIN D'APRÈS WEYL[1]. — Cette méthode, d'une exécution facile, consiste à réduire en protochlorure de cuivre incolore, au moyen d'une solution titrée de protochlorure d'étain, le cuivre qui se trouve en dissolution sous forme de bichlorure ; on opère en présence d'acide chlorhydrique libre et en chauffant la liqueur à l'ébullition ; la réduction a lieu d'après l'équation suivante :

$$2CuCl^2 + SnCl^2 = 2CuCl + SnCl^4.$$

J'ai effectué de cette façon un grand nombre de dosages de cuivre, et j'ai trouvé que la méthode donne de bons résultats, qui concordent parfaitement avec ceux obtenus par d'autres procédés ; les expériences de contrôle effectuées dans une série d'essais avec des quantités différentes donnèrent les unes des résultats tout à fait concordants, les autres des différences de 0,1 à 0,2 p. 100, par conséquent des chiffres qui ne laissent rien à désirer, parce qu'ils représentent les différences entre les teneurs centésimales trouvées et que dans le calcul de celles-ci l'erreur commise primitivement a nécessairement été multipliée.

La réaction finale est également indiquée par la décoloration complète du liquide; on peut se servir comme indicateur, pour reconnaître la fin de la réduction, d'une goutte de solution de bichlorure de mercure pur, qui, mise en contact avec le liquide essayé, ne doit pas produire de trouble par suite de la formation de calomel, ce qui arrive lorsque du protochlorure d'étain a été ajouté en excès, et l'on n'a pas à tenir compte de la concentration du réactif. Le principal avantage que présente cette méthode sur les autres procédés, notamment sur le dosage du cuivre par le cyanure de potassium et la méthode colorimétrique, consiste en ce qu'il évite des opérations très longues, telles que la dissolution que souvent il faut recommencer plusieurs fois, la précipitation et la séparation du précipité de fer; aussi conduit-elle au but beaucoup plus rapidement et en même temps avec une exactitude tout aussi grande. Lorsque la substance essayée renferme du nickel et du cobalt, ces métaux doivent être préalablement éliminés, à cause de

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. IX, p. 297.

leurs propriétés colorantes ; l'arsenic n'exerce aucune influence sur le résultat ; le fer est déterminé en même temps, et le plomb et l'argent sont éliminés lors de la dissolution. Mais la présence de l'antimoine est nuisible, parce que ce métal entre en dissolution sous forme d'acide antimonique, qui est également réduit par le protochlorure d'étain et emploie pour sa réduction une quantité équivalente de ce dernier. C'est pourquoi *Weyl*[1] recommande de titrer les dissolutions qui contiennent de l'acide antimonique à côté du bioxyde de cuivre, d'abandonner ensuite à elle-même pendant longtemps, pendant plus d'une nuit, la solution qui maintenaut renferme le cuivre sous forme d'oxydule, puis de titrer de nouveau. Pendant ce temps, tout le cuivre s'est de nouveau suroxydé, tandis que l'oxyde d'antimoine est resté inaltéré, et par le second titrage on connaît le volume de protochlorure d'étain qui, ne correspond qu'à la teneur en cuivre. Avec la différence, on peut aussi trouver par calcul la teneur en antimoine.

Pratique de l'essai. — Suivant la teneur en cuivre de la substance à essayer, on en dissout 2 à 5 grammes dans l'eau régale, on ajoute de l'acide sulfurique, et l'on évapore à siccité, ou bien on fait digérer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de nuages blancs d'hydrate d'acide sulfurique et que tout l'acide azotique soit expulsé ; on étend ensuite avec de l'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on filtre. Le quartz, le silicate d'alumine, le plomb (sous forme de sulfate) et l'argent (sous forme de chlorure) restent sur le filtre. On étend le liquide filtré à 1/4 de litre, on en mesure à l'aide d'une pipette 25 centimètres cubes que l'on fait couler dans un ballon d'environ 1/4 de litre de capacité, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique; le liquide, d'abord vert bleu, prend immédiatement une couleur vert pur (vert jaune s'il y a du fer), et on le fait bouillir ; aussitôt que la liqueur est en ébullition, on y fait couler à l'aide d'une burette la solution de protochlorure d'étain titrée pour cuivre de la même manière ; on verse le réactif d'abord rapidement et ensuite goutte à goutte, jusqu'à ce que la solution essayée soit devenue limpide et incolore. On ajoute encore 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on observe s'il se produit une légère coloration verte, qu'on ferait dans ce cas disparaître par addition de quelques gouttes de la solution d'étain ; l'essai est alors terminé.

[1] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVII, p. 438.

Fixation du titre du protochlorure d'étain. — Pour fixer le titre du sel d'étain, on emploie une dissolution de cuivre préparée en dissolvant dans l'eau distillée 7 gr. 867 de sulfate de cuivre chimiquement pur = 2 grammes de cuivre, et étendant à 1/2 litre; 25 centimètres cubes de cette liqueur correspondent à 0 gr. 1 de cuivre. On conserve la solution dans un flacon bouché à l'émeri, et chaque fois que l'on veut effectuer un essai on en détermine de nouveau le titre, en ayant soin d'y ajouter 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Dosage du cuivre et du fer [1]. — Si la substance soumise à l'essai contient aussi du fer, ce métal se trouve dans la dissolution sous forme de peroxyde, et, comme il est également réduit par le protochlorure d'étain, il emploie une certaine quantité de ce dernier. Il faut déterminer cette quantité de sel d'étain qui a servi à la réduction du fer et la retrancher de la quantité de solution d'étain employée en totalité; le reste sert pour calculer la quantité du cuivre.

En présence du fer, la solution devient vert jaune après l'addition de l'acide chlorhydrique, jaune si le fer est en quantité prédominante, et, lorsqu'on ajoute du protochlorure d'étain, on remarque que le peroxyde de fer est d'abord réduit; le liquide jaune ou vert jaune prend alors peu à peu une nuance vert pur, et ce n'est qu'à ce moment que le cuivre commence à se réduire.

Afin de pouvoir calculer la teneur en cuivre dans les substances contenant du fer, il faut d'abord déterminer la teneur en ce dernier métal; dans ce but, on fait un essai comme il a été dit, et l'on réduit dans un ballon avec du zinc, sans addition d'acide chlorhydrique, une seconde portion de 25 centimètres cubes de la solution; le cuivre est ainsi précipité à l'état métallique, et la liqueur devient d'abord jaune pur avant que le peroxyde de fer ait commencé à se réduire. Aussitôt que le liquide s'est décoloré, on le verse avec précaution dans un ballon plus grand, on lave bien le premier vase, et l'on ajoute l'eau de lavage à la dissolution, puis quelques gouttes d'acide sulfurique étendu; on étend fortement, et avec le caméléon on titre jusqu'au rouge.

On a employé, par exemple, pour la réduction du bioxyde de cuivre et du peroxyde de fer, 16,2 centimètres cubes de proto-

[1] *Œsterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen*, 1871, p. 129.

chlorure d'étain, et en outre pour le dosage du fer, dans 25 centimètres cubes de solution, 4,1 centimètres cubes de caméléon, dont le titre est 27 centimètres cubes = 0 gr. 14285 de fer. On a par conséquent :

$$27 : 0,14285 = 4,1 : x,$$
$$x = 0^{gr},02176 \text{ de fer,}$$

dans 25 centimètres cubes de la solution essayée. Il s'agit maintenant de déterminer combien cette quantité de fer sous forme de peroxyde a exigé de solution d'étain pour sa réduction. D'après l'équation :

$$Fe^2Cl^6 + SnCl^2 = 2FeCl^2 + SnCl^4,$$

2 de fer exigent pour la réduction autant de protochlorure d'étain que 2 de cuivre, puisque $2CuCl^2 + SnCl^2 = CuCl + SnCl^4$, ou 1 de fer en exige autant que 1 de cuivre, par conséquent en calculant avec les poids atomiques :

$$63,4 : 56 = 0,10 : x,$$
$$x = 0^{gr},0883 \text{ de fer,}$$

c'est-à-dire que 0 gr. 0883 de fer emploient pour leur réduction, s'ils se trouvent à l'état de peroxyde, autant de protochlorure d'étain que 0 gr. 10 de cuivre.

Mais maintenant 0 gr. 10 de cuivre emploient 17,5 centimètres cubes de solution de sel d'étain (titre du protochlorure d'étain), et à la quantité de fer que nous avons trouvée correspondent :

$$0,0883 : 17,5 = 0,02176 : x,$$
$$x = 4,2 \text{ c. c. de solution de sel d'étain;}$$

on a par conséquent employé :

Pour la réduction du perchlorure de fer et du bichlorure de cuivre	16,2 c. c. de solut. d'étain.
Pour la réduction du fer seul	4,2 »
Et il reste pour la réduction du bioxyde de cuivre.	12,0 c. c. de solut. d'étain.

La teneur en cuivre de la substance essayée est par suite :

$$17,5 : 0,10 = 12 : x,$$
$$x = 0^{gr},0685;$$

et, si l'on a pris pour l'essai 2 grammes de substance, la richesse centésimale en cuivre est :

$$0{,}0685 \times 10 \times 50 = 34{,}25 \text{ p. } 100,$$

et la richesse centésimale en fer :

$$0{,}02176 \times 10 \times 50 = 10{,}88 \text{ p. } 100.$$

Mais on peut aussi procéder de la manière suivante : après avoir décanté la solution de fer réduite et lavé le cuivre précipité, on dissout ce dernier dans le ballon avec le zinc dans de l'acide sulfurique étendu; la solution effectuée, on concentre fortement par évaporation, puis comme précédemment on ajoute de l'acide chlorhydrique, et maintenant on titre le cuivre seul avec la solution de protochlorure d'étain dont le titre a été déterminé pour ce métal; on connaît alors directement le nombre de centimètres cubes qui ont servi pour la réduction du cuivre.

Lorsqu'il s'agit de doser exactement le cuivre, ce procédé doit être préféré à celui décrit précédemment, parce qu'on arrive à connaître la teneur en cuivre *directement* et non par différence; dans le dernier cas, on peut commettre des erreurs de plusieurs dixièmes pour cent, erreurs qui dans les essais de cuivre méritent d'être prises en considération, mais qui n'offrent aucune importance lorsqu'il s'agit d'essais de fer.

On peut titrer le fer comme il a été indiqué plus haut dans le liquide décanté, ou déterminer par soustraction les centimètres cubes qui lui correspondent et trouver par calcul, comme plus haut, la teneur en fer, puisque le titre pour 0 gr. 10 de cuivre est aussi le titre pour 0 gr. 0883 de fer; on a alors :

$$17{,}5 : 0{,}0883 = 4{,}2 : x,$$

et

$$x \text{ p. } 100 = 0{,}02119 \times 10 \times 50;$$

par conséquent,

$$x = 10{,}59 \text{ p. } 100 \text{ de fer.}$$

On avait trouvé précédemment 10,88; mais cette différence entre les deux résultats est sans importance pour la pratique; cependant,

à cause de son exactitude parfaite, on doit préférer le titrage direct du fer avec le caméléon, ainsi que le dosage direct par le protochlorure d'étain du cuivre précipité au moyen du zinc et ensuite redissous, parce que les résultats calculés par différence sont toujours divergents et jamais suffisamment exacts.

Pour plus de certitude, il est toujours convenable, une fois la décoloration obtenue, d'ajouter à la solution essayée encore un peu d'acide chlorhydrique, afin de reconnaître si la liqueur se colore de nouveau, et par conséquent si elle contient encore du cuivre ; j'ai toujours vu cette coloration se produire. Dans cette méthode de dosage du cuivre, il n'est pas nécessaire de titrer au bleu avec la solution d'iode et l'amidon pour savoir si l'on a ajouté par hasard un excès de protochlorure d'étain, parce que, en présence d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, on peut reconnaître nettement les traces les plus faibles de cuivre à la coloration verte ou vert jaune de la dissolution. La méthode est tout à fait convenable dans la pratique pour l'essai des minerais contenant du fer et du cuivre, comme la pyrite cuivreuse et le cuivre panaché, ainsi que pour celui des mattes de cuivre, parce que les deux métaux peuvent être dosés presque en même temps.

Les tables suivantes servent pour le calcul des essais effectués d'après cette méthode, et elles sont disposées comme celles déjà données précédemment. La table I indique la teneur en cuivre, la table II la teneur en protosulfure de cuivre, parce que le métallurgiste a le plus souvent affaire à des minerais et à des produits sulfurés.

Table I.

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 25 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15,0	3,33	6,66	9,99	13,32	16,65	19,98	23,31	26,64	29,97	33,30
15,1	31	62	93	24	55	86	17	48	79	10
15,2	28	57	85	14	42	71	22,99	28	56	32,85
15,3	26	53	79	06	32	59	85	12	38	65
15,4	24	49	73	12,98	22	47	71	25,96	20	45
15,5	22	45	67	90	12	35	57	80	02	25
15,6	20	41	61	82	02	23	34	64	28,84	05
15,7	18	37	55	74	15,92	11	29	48	66	31,85
15,8	16	32	49	65	82	18,98	14	31	47	64
15,9	14	29	43	57	72	87	01	16	30	45
16,0	12	25	37	50	62	75	21,87	00	12	25
16,1	10	21	31	42	52	63	73	24,84	27,94	05
16,2	08	17	25	34	42	51	59	68	76	30,85
16,3	06	13	19	26	32	39	45	52	58	65
16,4	04	09	13	18	22	27	31	36	40	45
16,5	03	06	09	12	15	18	31	24	27	30
16,6	01	02	03	04	06	07	08	09	10	12
16,7	2,99	5,99	8,98	11,98	14,97	17,97	20,96	23,96	26,95	29,95
16,8	97	95	90	90	87	85	83	80	77	75
16,9	95	91	86	82	77	73	68	64	59	55
17,0	94	88	82	76	70	64	58	52	46	40
17,1	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20
17,2	90	81	71	62	52	43	33	24	14	05
17,3	89	78	67	56	45	34	23	12	01	28,90
17,4	87	74	61	48	35	22	09	22,96	25,83	70
17,5	85	71	56	42	27	13	19,98	84	69	55

TABLE I (*suite*).

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de protochlorure d'étain employés pour 25 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17,6	2,84	5,69	8,53	11,38	14,22	17,07	19,91	22,76	25,60	28,45
17,7	82	65	47	30	12	16,95	77	60	42	25
17,8	81	62	42	23	04	85	66	47	28	09
17,9	79	58	37	16	13,75	74	53	32	11	27,90
18,0	77	55	32	10	87	65	42	20	24,97	75
18,1	76	52	28	04	80	56	32	08	84	60
18,2	74	49	23	10,98	72	47	21	21,96	70	45
18,3	73	46	19	92	65	38	11	83	57	30
18,4	71	43	14	86	57	29	00	72	43	15
18,5	70	40	10	80	50	20	18,90	60	30	00
18,6	69	38	07	76	45	14	83	52	21	26,90
18,7	67	35	02	70	37	05	72	40	07	75
18,8	66	32	7,98	64	30	15,96	62	28	23,94	60
18,9	64	29	93	58	22	87	51	16	80	45
19,0	63	26	89	52	15	78	41	04	67	30
19,1	61	23	84	46	07	69	30	20,92	53	15
19,2	60	20	80	40	00	60	20	80	40	00
19,3	59	18	77	36	12,95	54	13	72	31	25,90
19,4	57	15	72	30	87	45	02	60	17	75
19,5	56	13	69	26	82	39	17,95	52	10	65
19,6	55	10	65	20	75	30	85	40	22,95	50
19,7	53	06	59	12	65	21	71	24	77	30
19,8	52	04	56	08	60	12	64	16	58	20
19,9	51	02	53	04	55	06	57	08	59	10
20,0	50	00	50	00	50	00	50	00	50	00

Table II.

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *protosulfure de cuivre* correspondant aux centimètres cubes de la solution de protochlorure d'étain employés pour 25 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15,0	4,17	8,34	12,51	16,67	20,84	25,01	29,18	33,35	37,52	41,69
15,1	14	29	43	57	72	24,86	01	15	30	44
15,2	10	22	33	44	55	66	28,77	32,88	36,99	12
15,3	08	17	26	35	43	52	61	69	78	40,87
15,4	06	12	18	25	31	37	43	50	59	62
15,5	03	07	11	14	18	22	26	30	33	37
15,6	01	02	03	05	06	07	08	09	11	12
15,7	3,98	7,97	11,96	15,95	19,93	23,92	27,91	31,89	35,88	39,87
15,8	96	92	88	84	80	76	73	69	65	61
15,9	93	87	81	75	68	62	56	50	43	37
16,0	91	82	74	65	56	47	38	23	21	12
16,1	89	77	66	55	43	32	11	10	34,98	38,87
16,2	86	72	58	45	31	17	08	30,89	75	62
16,3	83	67	51	35	18	02	26,86	69	53	37
16,4	80	60	41	21	01	22,81	61	41	22	02
16,5	79	58	38	17	18,96	76	55	34	14	37,93
16,6	77	54	31	08	85	63	40	17	33,94	71
16,7	74	50	25	00	74	50	22	29,99	74	49
16,8	72	45	17	14,89	62	34	07	79	51	24
16,9	70	40	09	79	40	19	25,89	59	29	36,99
17,0	68	36	04	72	49	08	76	44	12	80
17,1	65	31	10,96	62	27	21,92	58	24	32,89	55
17,2	63	26	91	55	18	82	46	09	73	37
17,3	62	23	85	47	09	71	32	28,94	56	18
17,4	59	18	78	37	17,96	56	15	74	34	35,93
17,5	57	15	72	29	87	44	02	59	16	74

TABLE II (*suite*).

Titre de la solution de protochlorure d'étain pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *protosulfure de cuivre* correspondant aux centimètres cubes de la solution de protochlorure d'étain employés pour 25 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 250 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17,6	3,56	7,12	10,68	14,24	17,80	21,36	24,92	28,49	32,05	35,61
17,7	53	06	61	14	68	1	75	28	31,82	36
17,8	51	03	55	06	58	09	61	12	64	16
17,9	49	6,98	48	13,97	46	20,95	45	27,94	47	34,93
18,0	47	94	41	89	37	84	32	79	26	74
18,1	45	91	36	82	27	73	18	64	09	55
18,2	43	87	31	74	18	61	05	49	30,92	36
18,3	41	83	25	67	08	50	23,94	36	75	17
18,4	39	79	19	59	16,99	39	79	19	59	33,99
18,5	38	76	14	52	90	28	66	04	42	80
18,6	36	73	10	47	83	20	57	26,93	30	67
18,7	35	69	04	39	74	09	44	79	14	49
18,8	33	66	9,99	32	65	19,98	23	64	29,97	30
18,9	31	62	93	24	55	86	17	48	79	11
19,0	29	58	87	17	46	75	04	33	63	31,92
19,1	27	54	82	09	36	63	22,91	18	46	73
19,2	25	51	76	02	28	53	77	04	29	55
19,3	24	48	72	12,97	21	45	69	25,93	18	42
19,4	22	44	67	89	11	34	56	78	00	23
19,5	21	42	63	84	05	26	47	69	28,90	11
19,6	19	38	57	77	15,96	14	34	53	73	31,92
19,7	17	34	52	69	85	04	21	38	58	73
19,8	15	30	45	60	75	18,90	06	21	36	51
19,9	14	28	43	57	71	85	21,99	13	28	42
20,0	13	26	39	52	65	78	91	04	17	30

IV. Dosage du cuivre avec le cyanure de potassium, d'après Parkes. — Cette méthode est basée sur la réduction par le cyanure de potassium d'un sel de bioxyde de cuivre en solution ammoniacale, dont la couleur bleue disparaît, par suite de la formation de cyanure de cuivre incolore :

$$4(CuAz^2O^6) + 8KCy + 2Am^2O = 4(CuCy) + 8(KAzO^3) + 2AmCy + 2(AmCyO).$$

On reconnaît, d'après cela, que la réduction est terminée à la décoloration de la solution, et on calcule la teneur en cuivre de la substance essayée avec le volume employé de solution de cyanure de potassium, dont le titre a été déterminé avec une solution de cuivre de richesse connue.

Indépendamment des corps inscrits dans la formule précédente, il s'en forme, il est vrai, encore d'autres [1], qui pour plus de simplicité n'ont pas été indiqués; seulement, on voit qu'il se produit du *cyanure d'ammonium*, et celui-ci agit comme le cyanure de potassium, c'est-à-dire qu'il réduit le sel de cuivre ; c'est pour cela que l'on emploie toujours une quantité de réactif plus petite que celle est théoriquement nécessaire pour produire la réduction, et pour cette même raison on trouve toujours à l'aide de cette méthode la teneur en cuivre un peu trop faible. Afin d'éviter cette cause d'erreur, *Fleck* [2] a proposé d'employer le sesquicarbonate d'ammonium pour dissoudre le sel de cuivre ; mais cette méthode, même en faisant abstraction du désagrément qu'offre le travail avec le cyanure de potassium, offre encore un autre inconvénient : la décomposition n'est jamais uniforme, elle est influencée par la concentration de la solution ainsi que par la quantité de l'ammoniaque ajoutée. *Field* [3] a trouvé qu'en présence du manganèse une pareille solution de cuivre exige pour sa décoloration moins de cyanure de potassium que lorsqu'il n'y a que du cuivre. Le ferrocyanure de potassium proposé par *Fleck* [4] comme indicateur n'offre aucun avantage, parce qu'à la fin du titrage la solution devient jaune et cette coloration ne rend pas la fin de la réaction plus facile à reconnaître.

[1] Liebig, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 118.
[2] *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1860, p. 180.
[3] *Chem. News*, t. XIX, p. 253; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 465.
[4] *Polytechnisches Centralblatt*, 1859, p. 1313; *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1860, p. 180.

Les métaux dont les sels se dissolvent dans l'ammoniaque en excès, comme le zinc, le manganèse, le nickel, le cobalt, et qui en outre, comme ces deux derniers, donnent des solutions colorées, ne doivent pas être présents ; de même, la présence simultanée de l'acide arsénique et du peroxyde de fer est nuisible, parce que leur combinaison se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur brune ; une addition de sulfate de magnésium peut faire disparaître ce dernier inconvénient. Le plomb et l'argent, ainsi que l'étain et l'antimoine, s'ils sont contenus dans la substance soumise à l'essai, doivent être éliminés lors de la dissolution, et la solution de cyanure de potassium doit être fraîchement préparée.

La méthode donne cependant de très bons résultats pour la pratique, lorsqu'on opère toujours dans les mêmes conditions ; elle est fréquemment employée, et c'est pour cela que l'on a dressé pour le calcul des résultats des tables, que nous donnons dans les pages suivantes.

Pratique de l'essai. — On pèse 2 grammes de la substance à essayer, on les dissout dans l'eau régale, on mélange avec quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on évapore à sec ; on reprend le résidu par l'eau acidulée, et, s'il n'y a pas de métaux nuisibles (chlorure d'argent, acide arsénique et peroxyde de fer), on précipite immédiatement par l'ammoniaque. On laisse déposer, on décante sur un filtre, et finalement on fait tomber sur ce dernier l'hydrate de peroxyde de fer, que maintenant on lave bien à l'eau bouillante. Mais, lorsque le précipité dû à la présence du fer est volumineux, il retient beaucoup de bioxyde de cuivre, et il faut pour extraire ce dernier faire tomber le précipité dans un gobelet de verre, l'y dissoudre et précipiter de nouveau par l'ammoniaque, opérations que, si c'est nécessaire, on répète encore une fois, afin d'enlever tout le bioxyde de cuivre, car on obtiendra toujours des solutions de cuivre assez fortement colorées. La solution est ensuite étendue à un demi-litre, dont on prend 50 centimètres cubes pour le titrage.

Cette méthode est applicable à toutes les substances, mais elle convient surtout pour les minerais et les produits métallurgiques riches ; on est obligé d'étendre jusqu'à un demi-litre, parce que les dissolutions et les lavages répétés du précipité de peroxyde de fer doivent être faits avec beaucoup de soin, afin d'extraire tout le sel de cuivre.

Détermination du titre du cyanure de potassium. — Comme on obtient de meilleurs résultats en employant des solutions étendues du réactif, il suffit de dissoudre environ 5 grammes de cyanure de potassium dans un quart de litre d'eau et d'employer cette solution pour le titrage ; le titre se trouve alors dans les limites admises dans les tables. Il n'est pas convenable de dissoudre en une seule fois beaucoup de cyanure de potassium, parce que ce dernier se décompose et brunit avec le temps.

Pour déterminer le titre de cette solution, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme de cuivre chimiquement pur (cuivre précipité par un courant galvanique), on sursature la solution par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium et en étend à un litre ; 100 centimètres cubes de cette solution contiennent 0 gr. 10 de cuivre, quantité avec laquelle doit être fixé le titre du cyanure de potassium. Ou bien on dissout 7 gr. 867 de sulfate de cuivre chimiquement pur dans de l'eau mélangée avec la moitié de son volume d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium, et l'on étend à un demi-litre ou à un litre ; 25 centimètres cubes ou 50 centimètres cubes de cette liqueur, suivant que l'on a étendu à un demi-litre ou à un litre, contiennent exactement 0 gr. 10 de cuivre. On conserve la solution de cuivre dans des flacons bien bouchés, pour l'employer aux fixations de titre que l'on aura à faire ultérieurement.

Table I.

Titre de la solution de cyanure de potassium pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de cyanure de potassium employés pour 50 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28,0	1,78	3,57	5,35	7,14	8,92	10,71	12,49	14,28	16,06	17,85
28,1	77	56	33	11	89	67	45	23	01	79
28,2	77	54	31	09	86	63	41	18	15,95	73
28,3	76	53	29	06	83	59	36	13	89	66
28,4	76	52	28	04	80	56	32	08	84	60
28,5	75	51	26	01	77	52	28	03	78	54
28,6	74	49	24	6,99	74	49	23	13,98	73	48
28,7	74	84	22	96	71	45	19	93	68	42
28,8	73	47	21	94	68	41	15	89	62	36
28,9	73	46	19	92	65	38	11	84	57	30
29,0	72	45	17	89	62	34	06	79	51	24
29,1	71	43	15	87	59	31	02	74	46	18
29,2	71	42	13	84	56	27	11,98	69	41	12
29,3	70	41	12	82	53	23	94	64	35	06
29,4	70	40	10	80	58	20	90	60	30	00
29,5	69	39	08	77	47	16	85	55	24	16,94
29,6	68	37	06	75	44	13	82	51	20	89
29,7	68	36	05	73	41	10	78	46	15	83
29,8	67	35	03	71	38	06	74	41	09	77
29,9	67	34	01	68	36	03	70	37	05	72
30,0	66	33	4,99	66	33	9,99	66	33	14,99	66
30,1	66	32	98	64	30	96	63	28	95	61
30,2	65	31	96	62	27	93	58	24	89	55
30,3	65	30	95	60	25	90	55	20	85	50
30,4	64	29	93	58	23	87	52	17	81	46
30,5	64	28	92	56	20	84	48	12	76	40

TABLE I (*suite*).

Titre de la solution de cyanure de potassium pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondant aux centimètres cubes de solution de cyanure de potassium employés pour 50 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30,6	1,63	3,27	4,90	6,53	8,17	9,80	11,44	13,07	14,70	16,34
30,7	62	25	88	51	14	77	39	02	65	28
30,8	62	24	86	48	11	73	35	12,97	59	22
30,9	61	23	85	47	09	71	32	94	56	18
31,0	61	22	83	45	06	67	28	89	51	12
31,1	60	21	82	43	03	64	25	85	46	07
31,2	60	20	80	41	01	61	21	81	42	02
31,3	59	19	78	38	7,98	57	16	76	36	15,96
31,4	59	18	77	36	96	55	14	73	33	92
31,5	58	17	76	35	93	52	11	69	28	87
31,6	58	16	74	33	91	49	07	65	24	82
31,7	57	15	73	31	88	46	04	61	19	77
31,8	57	14	71	29	86	43	00	57	14	72
31,9	56	13	70	27	83	40	10,97	53	10	67
32,0	56	12	69	25	81	37	93	49	06	62
32,1	55	11	67	23	78	34	90	45	01	57
32,2	55	10	65	21	76	31	86	41	13,97	57
32,3	54	09	64	19	74	28	83	38	93	48
32,4	54	08	63	17	71	26	80	34	88	43
32,5	53	07	61	15	69	23	76	30	84	38
32,6	53	06	60	13	67	20	73	27	80	34
32,7	52	06	58	11	64	17	70	23	76	29
32,8	52	05	57	10	62	15	67	20	72	25
32,9	51	04	56	07	59	11	63	15	67	19
33,0	51	03	54	06	57	09	60	12	63	15

TABLE II.

Titre de la solution de cyanure de potassium pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *protosulfure de cuivre* correspondant aux centimètres cubes de solution de cyanure de potassium employés pour 50 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28,0	2,23	4,47	6,70	8,94	11,17	13,41	15,64	17,88	20,10	22,35
28,1	22	45	68	91	13	36	59	81	04	27
28,2	21	43	65	87	09	31	53	75	19,97	19
28,3	21	42	63	85	06	27	48	69	91	12
28,4	20	41	61	81	02	22	44	63	84	04
38,5	19	39	59	78	10,98	17	37	56	76	21,96
28,6	18	37	56	75	94	13	31	50	69	88
28,7	18	36	54	73	90	08	26	44	62	80
28,8	17	34	51	69	86	03	20	37	54	72
28,9	16	33	49	66	83	12,99	16	33	49	66
29,0	15	31	47	63	79	94	10	26	42	58
29,1	15	30	45	60	75	90	05	20	35	50
29,2	14	28	43	57	71	86	00	14	28	43
29,3	13	27	40	54	67	81	14,94	08	21	35
29,4	12	25	38	51	64	77	89	02	15	28
29,5	12	24	36	48	60	72	84	16,96	09	21
29,6	11	22	34	45	57	68	79	91	02	14
29,7	10	21	32	43	53	64	75	85	18,96	07
29,8	10	20	30	40	50	60	70	80	90	00
39,9	09	18	28	37	46	56	65	74	83	20,93
30,0	08	17	26	34	43	51	60	68	77	86
30,1	07	15	23	31	39	47	55	63	71	79
30,2	07	14	21	29	36	43	50	57	65	72
30,3	06	13	19	26	33	39	46	53	59	66
30,4	05	12	17	23	29	35	41	47	53	59
30,5	05	10	15	21	26	31	36	41	46	52

TABLE II (*suite*).

Titre de la solution de cyanure de potassium pour 0 gr. 1 de Cu métallique, en cent. cubes.	Quantité pour 100 de *protosulfure de cuivre* correspondant aux centimètres cubes de solution de cyanure de potassium employés pour 50 cent. cubes de la solution du minerai (2 gr. = 500 cent. cubes).									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30.6	2,04	4,09	6,13	8,18	10,22	12,27	14,31	16,36	18,40	20,45
30,7	03	07	11	15	19	23	26	30	34	38
30,8	03	06	09	12	15	18	21	25	28	31
30,9	02	05	08	11	13	16	19	21	24	27
31,0	01	03	05	07	09	11	13	15	17	19
31,1	01	02	03	05	06	07	08	09	10	12
31,2	00	01	01	02	03	03	04	04	04	05
31,3	1.99	3,99	5,99	7,99	9,99	11,98	13,98	15,98	17,98	19,98
31,4	99	98	97	97	96	96	95	94	93	93
31,5	98	97	96	94	93	91	90	89	87	86
31,6	98	96	94	92	90	88	86	84	82	80
31,7	97	95	92	89	87	84	82	79	76	74
31,8	96	93	90	87	84	81	77	74	71	68
31,9	96	92	88	84	80	76	72	69	65	61
32,0	95	91	86	82	77	73	68	64	59	55
32,1	94	90	84	79	74	69	64	59	54	49
32,2	94	88	83	77	71	66	60	54	48	43
32,3	93	87	81	74	68	62	56	49	43	37
32,4	93	86	79	72	65	58	51	45	38	31
32,5	92	85	77	70	62	55	47	40	32	25
32,6	92	84	76	68	60	52	44	36	28	20
32,7	91	83	74	65	57	48	39	31	22	14
32,8	90	82	72	63	54	45	36	27	18	09
32,9	90	80	70	60	51	41	31	21	12	02
33,0	89	79	69	59	48	38	28	17	07	18,97

Procédé de Steinbeck. — Dans la méthode indiquée par *Steinbeck* [1], méthode qui a été récompensée par la Société du Mansfeld, on combine la précipitation du cuivre à l'état métallique mentionnée précédemment, d'après *Fr. Mohr*, avec l'essai par le cyanure de potassium, en observant toutes les précautions nécessaires (on emploie des liquides toujours en quantités égales et au même degré de concentration), et le procédé a été introduit dans les usines du Mansfeld pour l'essai des schistes cuprifères. On met dans un ballon 5 grammes du minerai réduit en poudre fine, on verse par-dessus 40 à 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et, lorsque l'acide carbonique de la gangue est expulsé, on ajoute 6 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'acide azotique (poids spécifique 1,2) et d'eau ; les minerais bitumineux doivent être préalablement calcinés, et il ne faut y ajouter, ainsi qu'aux minerais ne contenant pas de bitume (minerais sablonneux, minerais effleuris), que 1 centimètre cube de l'acide azotique étendu. Après une digestion d'une demi-heure, on fait encore bouillir pendant quinze minutes, et l'on filtre la solution bouillante, qui ne doit pas contenir d'acide azotique libre, dans un gobelet de verre, où l'on a placé, sur une lame de platine étroite, une baguette de zinc exempte autant que possible de plomb. Le cuivre commence déjà à se séparer très rapidement pendant la filtration, et sa précipitation est complète dans l'espace de une demi-heure à trois quarts d'heure. On lave bien la masse spongieuse de cuivre en l'arrosant avec de l'eau claire et décantant à plusieurs reprises ; on verse les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine, et l'on réunit à la masse principale les particules de cuivre entraînées ; le cuivre bien lavé ainsi que la lame de platine, à laquelle adhère encore un peu de cuivre, sont ensuite arrosés, suivant la teneur en cuivre du minerai, avec 8 à 16 centimètres cubes d'acide azotique, étendu comme il a été dit précédemment, et dissous à une douce chaleur ; on laisse refroidir la dissolution, on la sursature avec 10 centimètres cubes d'un mélange de une partie d'ammoniaque et de deux parties d'eau, et l'on titre avec le cyanure de potassium, en opérant à froid, parce que la valeur chimique de la solution de cyanure de potassium est influencée par la chaleur.

En effectuant l'essai comme il vient d'être dit, on fait disparaître

[1] *Zeitschrift f. analytische Chemie*, t. VIII, p. 9.

les incertitudes dues à la concentration des solutions et à l'influence des sels ammoniacaux. La méthode est rapide et donne de bons résultats.

Méthodes colorimétriques.

Les méthodes colorimétriques en général sont basées sur l'hypothèse, que des volumes égaux de liquides offrant la même intensité de coloration contiennent des quantités égales de matière colorante, et, en comparant des couches de même épaisseur de liquides colorés, on peut tirer des conclusions sur la quantité du corps colorant.

Pour doser le cuivre de cette manière, on emploie les dissolutions ammoniacales des sels de ce métal, que l'on compare avec une solution contenant une quantité connue de cuivre. Bien que cette méthode, destinée primitivement pour l'essai des substances pauvres, ait été appliquée plus tard à la détermination de quantités quelconques de cuivre, elle ne doit cependant être recommandée que pour l'analyse des matières pauvres, et les essais de substances riches doivent être effectués d'après l'une des méthodes indiquées précédemment.

I. Méthode de Hubert-Jaquelain. — Cette méthode, applicable à toutes les substances, a été indiquée par *Jaquelain* et ensuite perfectionnée par *v. Hubert* [1].

Préparation de la solution normale. — Pour préparer cette solution, on dissout dans l'acide azotique 0 gr. 50 de cuivre chimiquement pur (cuivre précipité par un courant galvanique), on chauffe jusqu'à expulsion des vapeurs rouges, on étend la dissolution, on la verse dans un ballon d'un litre, on lave bien le vase où s'est faite la dissolution, et l'on verse l'eau de lavage dans le ballon; on sursature avec de l'ammoniaque caustique, et en mélangeant bien on remplit le ballon avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. 5 centimètres cubes de cette dissolution bleu céleste contiennent 0 gr. 0025 de cuivre métallique, qui maintenant constitue le principe colorant de la solution; la solution normale ainsi préparée doit être conservée dans un flacon muni d'un bon bou-

[1] *Anleitung durch Colorimetrie den Kupfergehalt in Erzen und Hüttenproducte genau zu bestimmen.* Vienne, 1852.

chon de verre, parce que son titre augmente à mesure que l'ammoniaque se volatilise et qu'avec le temps elle prend une teinte verdâtre. Aussi est-il plus convenable, pour les laboratoires qui n'ont que rarement à effectuer de pareils essais, de dissoudre simplement 0 gr. 10 de cuivre et d'étendre à 200 centimètres cubes la solution rendue ammoniacale; mais, si c'est nécessaire, on peut très bien préparer des solutions normales au moment de s'en servir. On prend toujours pour l'essai quelques centimètres cubes de cette solution que l'on verse dans un tube.

Préparation de la solution de la substance à essayer. — La substance à essayer ayant été réduite en poudre, on en dissout 1 ou 2 grammes si elle est un peu riche, et 5 grammes si elle contient moins de 2 pour 100 de cuivre; lorsqu'on a affaire à une matière riche en fer, on redissout et on reprécipite le précipité d'hydroxyde de fer produit par l'ammoniaque, et, si c'est nécessaire, on recommence encore un fois ces opérations, qui ont pour but l'extraction complète du cuivre. On fait la dissolution dans l'acide azotique en chauffant modérément au bain de sable jusqu'à décomposition complète de la substance; lorsque celle-ci contient du soufre, ce dernier se sépare en flocons jaunes et ne forme pas de pelotons fondus, dans lesquels est ordinairement emprisonnée une certaine quantité de la matière, dont la décomposition est ainsi empêchée. La dissolution achevée, on précipite le fer par l'ammoniaque, on filtre et l'on mesure exactement le liquide filtré dans une éprouvette graduée.

Maintenant on étend à un volume qui doit varier avec la teneur en cuivre de la substance soumise à l'essai : avec une teneur de plus de 5 pour 100, on étend à 200 centimètres cubes, avec une teneur de 2 à 5 pour 100 à 150 centimètres cubes, avec une teneur au-dessous de 2 pour 100 tout au plus à 100 centimètres cubes, si c'est possible, et d'ailleurs avec un peu d'exercice on apprend facilement à apprécier la dilution qui convient dans chaque cas particulier; seulement il faut faire en sorte que la solution de la substance essayée soit toujours plus foncée que la solution normale. On compare ensuite les deux nuances, en versant dans un tube un peu de la solution normale et dans un autre tube un peu de la solution de la substance.

Ces tubes doivent être en verre blanc d'épaisseur uniforme et bien calibrés, parce que avec des couches liquides et des parois

d'épaisseurs inégales, la comparaison ne serait pas possible, des couches plus épaisses de liquides offrant la même intensité de coloration donnant des nuances plus foncées ; c'est pourquoi il est préférable de confectionner tous les tubes avec un seul et même morceau d'un long tube de verre. Ces tubes doivent avoir à peu près 9 millimètres de diamètre intérieur; deux ont environ 12 centimètres de longueur et sont sans graduation; le troisième est long de 50 centimètres, et, à partir du point correspondant à la capacité de 5 centimètres cubes, il est divisé presque jusqu'au haut en dixièmes de centimètre cube, et il a une contenance totale de 25 centimètres cubes environ ; il est destiné à recevoir la solution à essayer, et le trait qui correspond à 5 centimètres cubes est marqué zéro (fig. 149 *a*); les tubes courts (fig. 149 *b*) reçoivent la solution normale qui sert de terme de comparaison.



Fig. 149. — Tubes pour l'essai colorimétrique du cuivre.

Pratique de l'essai. — L'expérience est d'une exécution plus facile, et les résultats sont plus exacts lorsque *la solution à essayer est plus foncée* que la solution normale. S'il en est ainsi, on verse à l'aide d'une pipette, dans le tube *a*, 5 centimètres cubes de la solution à essayer, et avec une burette ou un compte-gouttes on ajoute, d'abord rapidement et ensuite goutte à goutte, de l'eau distillée, en ayant soin après chaque addition de fermer le tube à l'aide de l'indicateur humecté avec de l'eau distillée, puis de le renverser et de le redresser à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le mélange qu'il renferme offre dans toute sa hauteur la même intensité de coloration, ce à quoi l'on n'arrive, lorsqu'on a affaire à des substances riches, qu'avec beaucoup de temps et de patience. Après chaque addition d'eau suivie de son mélange intime avec la solution, on compare celle-ci avec la solution normale contenue dans le tube *b*, en plaçant les deux tubes devant une feuille de papier blanc et tournant le dos au jour, de façon que la lumière tombe directement sur les tubes ; lorsque ceux-ci présentent la même intensité de coloration, on lit sur le tube *a* le volume du liquide, et on calcule la teneur en cuivre de la manière suivante :

Supposons que, pour obtenir dans les deux tubes la même intensité de coloration, on ait été obligé d'étendre avec 2,4 centimètres cubes d'eau les 5 centimètres cubes de la solution soumise à l'essai, et que l'on ait obtenu avec les 2 grammes de substance pris pour l'essai 170 centimètres cubes de solution; on a par conséquent dû porter les 5 centimètres cubes de la solution essayée à $5 + 2,4 = 7,4$ centimètres cubes, et, comme la teneur de la solution normale offrant la même intensité de coloration est connue, on a :

$$5 : 0,0025 = 7,4 : x,$$

d'où

$$x = 0^{gr},0037 \text{ de cuivre,}$$

dans 7,4 centimètres cubes de solution étendue.

Mais cette quantité de cuivre est contenue dans les 5 centimètres cubes de solution de la substance pris pour la comparaison et de laquelle solution on a un volume total de 170 centimètres cubes; on a par suite :

$$5 : 0,0037 = 170 : y,$$

d'où

$$y = 0^{gr},1258 \text{ de cuivre,}$$

dans la solution tout entière, qui correspond à 2 grammes de substance, dont la teneur centésimale est trouvée par la proportion :

$$2 : 0,1258 = 100 : z,$$
$$z = 6^{gr},29 \text{ de cuivre,}$$

c'est-à-dire 6,29 pour 100.

Si l'on a pesé pour l'essai 2 *grammes de substance*, et si l'on a pu étendre la *solution exactement à* 200 *centimètres cubes*, en lisant, une fois l'expérience terminée, le *nombre de centimètres cubes occupés par la solution étendue*, on trouve *immédiatement la richesse centésimale en cuivre* de la substance essayée.

Mais si la *solution soumise à l'essai est plus claire* que la solution normale, c'est cette dernière qui doit être étendue, et l'on procède d'ailleurs de la même manière. On verse 5 centimètres cubes de la solution normale dans le tube gradué *a*, puis dans le tube *b* une

quantité mesurée de la solution à essayer, et l'on étend la première jusqu'à ce qu'on ait obtenu dans les deux tubes la même intensité de coloration. Mais ce cas doit autant que possible être évité (bien que *v. Hubert* le trouve avantageux), parce qu'alors les liquides à comparer sont trop clairs; l'œil est en général moins sensible pour la comparaison de nuances bleues claires, et il est plus difficile de déterminer exactement le moment où les nuances sont égales.

Le calcul est alors effectué de la manière suivante : Supposons que l'on ait exactement le même cas que précédemment, mais que l'on ait dû étendre la solution normale à 7,4 centimètres cubes pour obtenir la même intensité de coloration; le cuivre que contiennent 5 centimètres cubes de solution normale se trouve maintenant dans 7,4 centimètres cubes de solution de la substance à essayer, et l'on a par suite :

$$7,4 : 0,0025 = 170 : x,$$

d'où

$$x = 0^{gr},0574 \text{ de cuivre},$$

et, d'après la proportion :

$$2 : 0,0574 = 100 : y,$$
$$y = 2,87 \text{ p. } 100 \text{ de cuivre}.$$

Lorsque les substances soumises à l'essai renferment avec le cuivre des métaux dont les sels sont solubles dans l'ammoniaque et donnent avec celle-ci des combinaisons colorées, comme le cobalt, le nickel, de même que l'arséniate de fer, ces corps doivent être préalablement séparés du cuivre pour que l'expérience soit exacte. Les sels de plomb ne sont pas complètement précipités par l'ammoniaque; c'est pourquoi il faut, lors de la dissolution, traiter la substance par l'acide sulfurique comme il a été déjà dit, ou bien ajouter à l'ammoniaque destinée à dissoudre le sel de cuivre un peu de carbonate d'ammonium, par lequel le plomb est précipité. Toutes les fois que cela se peut, il faut employer l'acide azotique pour dissoudre la substance, parce que cet acide donne, après sursaturation par l'ammoniaque, une solution d'un bleu plus pur que l'acide sulfurique et surtout que l'acide chlorhydrique, dont les solutions offrent toujours un reflet verdâtre, ce qui rend les comparaisons plus difficiles, et l'expérience m'a appris qu'un peu plus

d'ammoniaque ne nuit pas, mais favorise la production d'une nuance bleue plus pure et contribue à sa conservation. Il arrive aussi qu'après la dilution et pendant celle-ci il se produit dans la solution de la substance renfermée dans le tube gradué un trouble blanchâtre, que l'on peut également empêcher en ajoutant, au lieu d'eau, quelques gouttes d'ammoniaque; mais, comme cela n'est pas toujours possible, surtout vers la fin de l'expérience, il est convenable d'étendre avec de l'*eau mélangée d'ammoniaque*, et alors on évite ce trouble blanchâtre qui se produit assez souvent.

Si la solution normale, lorsqu'elle a vieilli, a pris un reflet verdâtre, ce qui arrive toujours, parce qu'à chaque fois que l'on ouvre le flacon il s'évapore un peu d'ammoniaque, on ne peut y remédier en ajoutant de l'ammoniaque, car on changerait ainsi la teneur en cuivre par unité de volume, et il n'est pas possible de remplacer exactement l'ammoniaque volatilisée ; dans ce cas, il faut préparer une nouvelle solution.

Mais la dilution de la solution essayée a aussi ses inconvénients, lorsqu'on essaie d'après cette méthode des substances riches. Il suffit alors,pour rester dans les limites recommandées,de ne prendre pour l'essai que 0 gr. 50 de substance, et si l'on n'a pas supposé avoir affaire à une teneur aussi élevée, si par conséquent on a obtenu en prenant une trop grande quantité de substance une solution très foncée, la dilution est très longue, et, souvent même en renversant et retournant vingt fois le tube, on n'arrive pas facilement à mêler uniformément le liquide qu'il renferme; pour reconnaître si le mélange est parfait, on éloigne et on rapproche alternativement le tube court et le tube gradué de la feuille de papier placée dernière, ce qui permet de distinguer très nettement les différences dans les intensités de coloration, et, tant que toute la colonne liquide qui se trouve dans le tube gradué n'offre pas une couleur tout à fait uniforme, on continue à mêler. Il est alors convenable d'étendre dans une éprouvette graduée le volume de la solution de la substance de façon à ne pas être obligé à ajouter beaucoup d'eau lors de la comparaison des nuances, et, si l'on fait la dilution à un multiple convenable des volumes indiqués dans les tables, on peut également trouver très simplement par multiplication la teneur centésimale en cuivre.

Les scories de la fonte pour cuivre brut doivent être désagrégées avec un mélange de soude et de potasse caustiques; les scories

provenant des fusions subséquentes, se laissent généralement désagréger suffisamment par les acides, parce qu'elles renferment moins d'acide silicique; les substances bitumineuses doivent être préalablement calcinées.

Si les solutions qu'il s'agit d'essayer sont trop faiblement colorés, il n'est pas convenable de les concentrer par évaporation; il vaudra mieux répéter l'expérience en ayant soin de ne pas dépasser le volume auquel on obtient une coloration directement comparable, et éventuellement on peut employer pour contrôler le résultat la solution évaporée, ou bien on prendra pour l'essai une plus grande quantité de substance. Avec des matières très pauvres, on obtient des résultats très divergents.

Les deux premières (I et II) des quatre tables que nous donnons dans les pages suivantes ont été dressées par *v. Hubert;* elles servent pour trouver la teneur centésimale en cuivre *lorsque la solution normale a dû être étendue;* les deux autres tables (III et IV) ont été calculées par moi, et on les emploie *lorsque la solution de la substance essayée a été étendue.*

Table I.

Calculée pour une prise d'essai de 2 grammes dissoute dans 150 centimètres cubes.

Volume de la solution normale étendue dans le tube gradué, en centimètres cubes.	Quantité de cuivre pour 100 correspondante.	Volume de la solution normale étendue dans le tube gradué, en centimètres cubes.	Quantité de cuivre pour 100 correspondante.
5,0	3,750	7,6	2,460
5,1	675	7,7	430
5,2	600	7,8	400
5,3	525	7,9	370
5,4	465	8,0	340
5,5	405	8,1	310
5,6	365	8,2	280
5,7	285	8,3	250
5,8	225	8,4	222
5,9	165	8,5	205
6,0	120	8,6	175
6,1	060	8,7	145
6,2	015	8,8	130
6,3	2,970	8,9	100
6,4	895	9,0	070
6,5	880	9,1	055
6,6	835	9,2	025
6,7	790	9,3	010
6,8	745	9,4	1,980
6,9	715	9,5	965
7,0	650	9,6	950
7,1	640	9,7	920
7,2	595	9,8	905
7,3	556	9,9	890
7,4	520	10,0	875
7,5	490		

TABLE II.

CALCULÉE POUR UNE PRISE D'ESSAI DE 5 GRAMMES DISSOUTE DANS 100 CENTIMÈTRES CUBES.

Volume de la solution normale étendue dans le tube gradué, en centimètres cubes.	Quantité de cuivre pour 100 correspondante.	Volume de la solution normale étendue dans le tube gradué, en centimètres cubes.	Quantité de cuivre pour 100 correspondante.
5,0	0,0500	7,6	0,0330
5,1	0490	7,7	0324
5,2	0480	7,8	0320
5,3	0471	7,9	0316
5,4	0462	8,0	0312
5,5	0454	8,1	0308
5,6	0446	8,2	0304
5,7	0438	8,3	0300
5,8	0430	8,4	0296
5,9	0422	8,5	0294
6,0	0416	8,6	0290
6,1	0408	8,7	0286
6,2	0402	8,8	0284
6,3	0396	8,9	0280
6,4	0390	9,0	0276
6,5	0384	9,1	0274
6,6	0378	9,2	0270
6,7	0372	9,3	0268
6,8	0366	9,4	0264
6,9	0362	9,5	0262
7,0	0356	9,6	0260
7,1	0352	9,7	0256
7,2	0346	9,8	0254
7,3	0342	9,9	0252
7,4	0336	10,0	0250
7,5	0332		

Table III.

Volume de la solution de la substance essayée étendue dans le tube gradué, en centimètres cubes.	La solution de la prise d'essai de 2 gr. = cent. cubes.										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondante.										
5,0	3,750	4,000	4,250	4,500	4,750	5,000	5,250	5,500	5,750	6,000	6,250
5,1	825	080	335	590	845	100	335	610	865	120	375
5,2	900	160	420	680	940	200	460	720	980	240	500
5,3	975	240	505	770	5,035	300	525	830	6,095	360	625
5,4	4,050	320	590	860	130	400	670	940	210	480	750
5,5	125	400	675	950	225	500	775	6,050	325	600	875
5,6	200	480	760	5,040	320	600	880	160	440	720	7,000
5,7	275	560	845	130	415	700	985	270	555	840	125
5,8	350	640	930	220	510	800	6,090	380	670	960	250
5,9	425	720	5,015	310	605	900	195	490	785	7,080	375
6,0	500	800	100	400	700	6,000	300	600	900	200	500
6,1	575	880	185	490	795	100	405	710	7,015	320	625
6,2	650	960	270	580	890	200	510	820	130	440	750
6,3	725	5,040	355	670	985	300	615	930	245	560	875
6,4	800	120	440	760	6,080	400	720	7,040	360	680	8,000
6,5	875	200	525	850	175	500	825	150	475	800	125
6,6	950	280	610	940	270	600	930	260	590	920	250
6,7	5,025	360	695	6,030	365	700	7,035	370	705	8,040	375
6,8	100	440	780	120	460	800	140	480	820	160	500
6,9	175	520	865	210	555	900	245	590	935	280	625
7,0	250	600	950	300	650	7,000	350	700	8,050	400	750
7,1	325	680	6,035	390	745	100	455	810	165	520	875
7,2	400	760	120	480	840	200	560	920	280	640	9,000
7,3	475	840	205	570	935	300	665	8,030	395	760	125
7,4	550	920	290	660	7,030	400	770	140	510	880	250
7,5	625	6,000	375	750	125	500	875	250	625	9,000	375

TABLE III (*suite*).

Volume de la solution de la substance essayée dans le tube gradué, en c. cubes.	La solution de la prise d'essai de 2 gr. = cent. cubes.										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondante.										
7,6	5,700	6,080	6,460	6,740	7,220	7,600	7,980	8,360	8,740	9,120	9,500
7,7	775	160	545	830	315	700	8,085	470	855	240	625
7,8	850	240	630	920	410	800	190	580	970	360	750
7,9	925	320	715	7,010	505	900	295	690	9,085	480	875
8,0	6,000	400	800	100	600	8,000	400	800	200	600	10,000
8,1	075	480	885	190	695	100	505	910	315	720	125
8,2	150	560	970	280	790	200	610	9,020	430	840	250
8,3	225	640	7,055	370	885	300	715	130	545	960	375
8,4	300	720	140	460	980	400	820	240	660	10,080	500
8,5	375	800	225	550	8,075	500	925	350	775	200	625
8,6	450	880	310	640	170	600	9,030	460	890	320	750
8,7	525	960	395	730	265	700	135	570	10,005	440	875
8,8	600	7,040	480	820	360	800	240	600	120	560	11,000
8,9	675	120	565	910	455	900	345	790	235	680	125
9,0	750	200	650	8,000	550	9,000	450	900	350	800	250
9,1	825	280	735	090	645	100	555	10,010	465	920	375
9,2	900	460	820	180	740	200	660	120	580	11,040	500
9,3	975	340	905	270	835	300	765	230	695	160	625
9,4	7,050	520	990	360	930	400	870	340	810	280	750
9,5	125	600	8,075	450	9,025	500	975	450	925	400	875
9,6	200	680	160	540	120	600	10,080	560	11,040	520	12,000
9,7	275	760	245	630	215	700	185	670	155	640	125
9,8	350	840	330	720	310	800	290	780	270	760	250
9,9	425	920	415	810	405	900	395	890	385	880	375
10,0	500	8,000	500	9,000	500	10,000	500	11,000	500	12,000	500

TABLE IV.

Volume de la solution de la substance essayée dans le tube gradué, en centimètres cubes.	La solution de la prise d'essai de 5 gr. = cent. cubes.										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondante.										
5,0	1,500	1,600	1,700	1,800	1,900	2,000	2,100	2,200	2,300	2,400	2,500
5,1	530	632	734	836	938	040	142	244	346	448	550
5,2	560	664	768	872	976	080	184	288	392	496	600
5,3	590	696	802	908	2,014	120	226	332	438	544	650
5,4	620	728	836	944	052	160	268	376	484	592	700
5,5	650	760	870	980	090	200	310	420	530	640	750
5,6	680	792	904	2,016	128	240	352	464	576	688	800
5,7	710	824	938	052	166	280	393	508	622	736	850
5,8	740	856	972	088	204	320	436	552	668	784	900
5,9	770	888	2,006	124	242	360	470	596	714	832	950
6,0	800	920	040	160	280	400	520	640	760	880	3,000
6,1	830	952	074	196	318	440	562	684	806	928	050
6,2	860	984	108	232	356	480	604	728	852	976	100
6,3	890	2,016	142	268	394	520	646	772	898	3,024	150
6,4	920	048	176	304	432	560	688	816	944	072	200
6,5	950	080	210	340	470	600	730	860	990	120	250
6,6	980	112	244	376	508	640	772	904	3,036	160	300
6,7	2,010	144	278	412	546	680	814	948	082	216	350
6,8	040	176	312	448	584	720	856	992	128	264	400
6,9	070	208	346	484	622	760	898	3,036	174	312	450
7,0	100	240	380	520	660	800	940	080	220	368	500
7,1	130	272	414	556	698	840	982	124	266	408	550
7,2	160	304	448	592	736	880	3,024	168	312	456	600
7,3	190	336	482	628	774	920	066	212	358	504	650
7,4	220	368	516	664	812	960	108	256	404	552	700
7,5	250	400	550	700	850	3,000	150	300	450	600	750

Table IV (*suite*).

Volume de la solution de la substance essayée étendue dans le tube gradué, en centimètres cubes.	La solution de la prise d'essai de 5 gr. = cent. cubes.										
	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250
	Quantité pour 100 de *cuivre métallique* correspondante.										
7,6	2,280	2,432	2,584	2,736	2,888	3,040	3,192	3,344	3,496	3,648	3,800
7,7	310	468	618	772	926	080	234	388	542	696	850
7,8	340	496	652	808	964	120	276	432	588	744	900
7,9	370	528	686	844	3,002	160	318	476	634	792	950
8,0	400	560	720	880	040	200	360	520	680	840	4,000
8,1	430	592	754	916	078	240	402	564	726	888	050
8,2	460	624	788	952	116	280	444	608	772	936	100
8,3	490	656	822	998	154	320	486	652	818	984	150
8,4	520	688	856	3,024	192	360	528	696	864	4,032	200
8,5	550	720	890	060	230	400	570	740	910	080	250
8,6	580	752	924	096	268	440	612	784	956	128	300
8,7	610	784	958	132	306	480	654	828	4,002	176	350
8,8	640	816	992	178	344	520	696	872	048	224	400
8,9	670	848	3.024	204	382	560	838	916	094	272	450
9,0	700	880	060	240	420	600	780	960	140	320	500
9,1	730	912	094	276	458	640	822	4,004	186	368	550
9,2	760	944	128	312	496	680	864	048	232	416	600
9,3	790	976	162	358	534	720	906	092	278	464	650
9,4	820	3008	196	384	572	760	948	136	324	512	700
9,5	850	040	230	420	610	800	990	180	370	560	750
9,6	880	072	264	456	648	840	4,032	224	416	608	800
9,7	910	104	298	492	686	880	074	268	462	656	850
9,8	940	136	332	538	724	920	126	312	508	704	900
9,9	970	168	366	564	762	960	158	356	554	752	950
10,0	3,000	200	400	600	800	4,000	200	400	600	800	5,000

II. Méthode colorimétrique de Heine. — Cette méthode ne convient que pour les substances pauvres en cuivre; on emploie pour la comparaison plusieurs solutions normales, dont la teneur en cuivre par unité de volume est connue, et qui sont contenues dans des flacons quadrangulaires exactement de même grandeur, c'est-à-dire dans des flacons à section horizontale rectangulaire (mais non carrée), de sorte que le même liquide peut être examiné sous deux épaisseurs différentes, examen qui doit être fait une feuille de papier blanc étant placée derrière le flacon. Les flacons, qui ont tous la même section, sont mesurés, et l'on peut par suite calculer facilement la teneur en cuivre de la substance essayée d'après le volume du liquide soumis à l'essai et la richesse en cuivre connue de la solution normale offrant la même intensité de coloration.

Müller a indiqué un appareil à l'aide duquel on peut doser rapidement et exactement des quantités quelconques de cuivre; mais cet appareil, le *colorimètre complémentaire*, est plutôt un appareil de physique qu'un appareil de docimasie; il repose sur la neutralisation de la couleur bleue du liquide par une plaque de verre dont la couleur (orange) est complémentatre. On détermine d'abord quelle hauteur doit avoir une colonne de solution normale de cuivre, de richesse connue, pour produire la lumière blanche, et on mesure ensuite la hauteur de la colonne de la solution essayée qui produit le même résultat, et, comme les effets des deux liqueurs sont en raison inverse des hauteurs des colonnes liquides, il est facile de calculer la teneur en cuivre de la solution soumise à l'essai [1].

Dosage du protoxyde de cuivre à côté du bioxyde de cuivre dans les scories, les produits métallurgiques, etc. — On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique au milieu d'un courant d'acide carbonique, et dans la dissolution on dose le bioxyde de cuivre par le protochlorure d'étain, et l'on détermine la teneur totale en cuivre dans un second échantillon; à cet effet, on dissout celui-ci dans l'eau régale ou l'acide azotique, puis on évapore la solution à siccité; on reprend par l'eau acidulée et l'on précipite le cuivre sous forme de sulfure ou par électrolyse, ou bien on le dose par la méthode volumétrique.

[1] Voyez P. Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2e édition, p. 596.

Essai du cuivre.

Essai qualitatif du cuivre. — Les cuivres du commerce ne sont jamais purs : ils contiennent toujours un peu de *protoxyde de cuivre*, ordinairement du *soufre*, de l'*arsenic*, de l'*antimoine*, du *fer*, de l'*argent* et du *plomb*, plus rarement de l'*étain*, du *zinc*, du *bismuth* et du *carbone*. La présence de ces matières étrangères est découverte de la manière suivante.

Si, en dissolvant le cuivre à essayer dans l'acide azotique, il reste un résidu blanc, insoluble, il est formé d'*étain* ou d'*antimoine* ou de ces deux métaux, ce que l'on reconnaît par un essai ultérieur ; de l'*arsenic* peut aussi se trouver dans le résidu. On dissout une nouvelle quantité du cuivre dans l'eau régale ; on neutralise la solution claire avec de l'ammoniaque et l'on précipite par le sulfure de potassium ; lorsque le précipité s'est déposé, on filtre, on lave, on ajoute au liquide filtré un grand excès d'une solution très concentrée d'acide sulfureux, on fait digérer au bain-marie, et ensuite on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit expulsé. On filtre, et dans le liquide filtré on recherche l'acide arsénieux au moyen de l'hydrogène sulfuré ; les sulfures d'étain et d'antimoine restés sur le filtre sont, autant que possible, dépouillés de l'eau qui les mouille en posant le filtre sur un morceau de papier buvard, puis traités dans un petit gobelet de verre par de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que tout soit dissous. On verse la solution dans une petite capsule de platine, et on ajoute un petit morceau de zinc, qui précipite les deux métaux, et la présence de l'antimoine est immédiatement reconnue au dépôt noir qui se forme sur le platine ; lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré, on enlève le zinc non dissous et l'on chauffe la capsule de platine et son contenu avec un peu d'acide chlorhydrique ; l'étain se dissout, tandis que l'*antimoine* reste sous forme de flocons noirs. On filtre, et dans le liquide filtré on recherche l'*étain* avec le bichlorure de mercure.

On évapore à sec une partie de la solution azotique, en y ajoutant de l'acide sulfurique ; si, en reprenant le résidu avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique, il reste un résidu insoluble de couleur blanche, cela indique que le métal essayé contient du *plomb*.

On sursature par l'ammoniaque une partie de cette solution de sulfate de cuivre; il se produit un précipité floconneux rouge brun dans le cas de la présence du *fer*, tandis que, si le précipité est sous forme de flocons blancs, c'est l'indice de la présence du bismuth. Si l'on filtre pour séparer le précipité, si l'on dissout ce dernier dans une toute petite quantité d'acide chlorhydrique et si ensuite on étend avec beaucoup d'eau, le *bismuth* donne naissance à un trouble blanc, et le *fer* à un précipité bleu lorsqu'on mélange la solution avec du ferrocyanure de potassium..

On découvre la présence de l'argent en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution d'azotate de cuivre. Le cuivre ne contient généralement que de très petites quantités d'argent, que l'on peut doser par coupellation.

Essai quantitatif. — *Dosage du cuivre.* — Le procédé le plus exact à employer pour le dosage du cuivre est l'électrolyse.

Le *cuivre de cément* se présente sous forme pulvérulente ou en morceaux de différentes grosseurs; pour obtenir un échantillon moyen exact de cette matière peu homogène, on la sépare à l'aide plusieurs tamis en lots de même grosseur de grains, on pèse les lots et on prend une même fraction de chacun d'eux, 1/10 par exemple, puis on dissout toutes ces quantités dans l'acide azotique. On mesure la dissolution, et on en prend une portion pour l'essai; avec la proportion de cuivre trouvée, on calcule la teneur de la quantité totale. Dans une analyse de cuivre de cément, *Frésénius* [1] a dosé ce métal sous forme de sulfure, en calcinant dans un courant d'hydrogène jusqu'à poids constant le sulfure de cuivre mélangé avec du soufre.

Dosage de l'arsenic. — L'arsenic est un des corps étrangers les plus nuisibles, parce qu'il rend le cuivre (où il se trouve sous forme d'arséniate) cassant à froid, et même à chaud, si le métal en renferme de grandes quantités. Si le cuivre ne contient pas d'étain, on le dissout dans l'eau régale, on filtre la solution, si c'est nécessaire, et au liquide filtré on ajoute du sulfure de potassium en excès; on filtre de nouveau, on décompose le liquide filtré par l'acide sulfurique étendu et l'on filtre encore. On fait tomber dans une petite capsule de porcelaine, à l'aide de la fiole à jet, le précipité retenu par le filtre, le sulfure d'arsenic; on le dissout dans le sul-

[1] *Zeitschrift f. analytische Chemie*, t. XV, p. 63.

fure d'ammonium, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par l'acide chlorhydrique, on oxyde par le chlorure de potassium, on ajoute de l'acide tartrique, on sursature par l'ammoniaque, on filtre et l'on précipite l'acide arsénique par la mixture de magnésie ammoniacale ; on redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité séparé par le filtre et on précipite de nouveau par l'ammoniaque, on laisse déposer, on jette sur un filtre pesé, on dessèche à 100° jusqu'à poids constant le filtre avec son contenu, et du poids trouvé on déduit par le calcul la quantité de l'arsenic ; 100 parties d'arséniate ammoniaco-magnésien contiennent 39,49 parties d'arsenic [1].

Les liquides filtrés provenant de la précipitation de l'arsenic sont employés pour la recherche de *l'antimoine*, et pour cela on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution acidifiée de nouveau.

Dosage du soufre [2]. — On pèse 25 à 30 grammes de cuivre et on les fait digérer avec un poids égal de chlorate de potassium dans six fois autant d'acide azotique d'une densité de 1,2 et 250 centimètres cubes d'eau, en ayant soin de ne pas dépasser beaucoup la température d'ébullition de l'eau. En ajoutant de l'acide chlorhydrique et un peu plus de chlorate de potassium, on favorise la dissolution. Lorsque les flocons noirs qui se sont séparés tout d'abord sont devenus blancs et se sont redissous, on fait bouillir jusqu'à expulsion de tout le chlore libre, on étend fortement, on filtre et l'on précipite par le chlorure de baryum, on sépare le précipité par le filtre, on le dessèche et on le calcine, on fait bouillir le résidu avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, on filtre de nouveau, et l'on pèse le sulfate de baryum desséché et calciné.

Dosage du carbone. — On dose le carbone en procédant comme il a été indiqué à propos du fer (p. 272), seulement on prend pour l'essai 25 à 30 grammes de cuivre. On brûle dans un courant d'oxygène le résidu de la dissolution, après l'avoir bien lavé et desséché. On peut employer pour la dissolution le chlorure de cuivre et d'ammonium, ou mieux le perchlorure de fer neutre, et, si le cuivre renferme du soufre, il faut en tenir compte lors de la combustion.

Dosage du phosphore dans le cuivre et le bronze phosphoreux. — Suivant la teneur en phosphore, on dissout de 5 à 20 grammes du

[1] *Zeitschrift f. analytische Chemie*, t. XIII, p. 185.
[2] *Ibid.*, p. 225.

métal dans l'eau régale, on évapore à sec en ajoutant de l'acide chlorhydrique, on verse du carbonate de potassium en excès, on porte de nouveau à sec, on calcine la masse dans un creuset de platine, et on la reprend par l'eau. On filtre, on ajoute de l'acide chlorhydrique au liquide filtré et l'on évapore celui-ci à siccité; on reprend par l'eau, on acidifie faiblement et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré afin de précipiter l'arsenic et l'antimoine, on filtre pour séparer ces métaux, on expulse l'hydrogène sulfuré du liquide filtré en faisant bouillir, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide dégage l'odeur de cet alcali, et l'on précipite l'acide phosphorique par la mixture de magnésie ammoniacale.

Dosage du protoxyde de cuivre d'après Hampe [1]. — Pour cette expérience, on emploie le cuivre sous forme de lames minces ou de copeaux détachés à l'aide du ciseau; la limaille est moins convenable; cette limaille est d'abord débarrassée, à l'aide d'un aimant, du fer mélangé mécaniquement, puis on la fait bouillir avec une lessive de potasse étendue afin d'enlever la graisse adhérente. Il est nécessaire dans cet essai qu'il y ait toujours au moins 100 centimètres cubes d'eau pour chaque gramme de cuivre, et il faut éviter tout échauffement.

Environ 10 grammes du cuivre à essayer sont jetés dans 1500 à 2000 centimètres cubes d'eau distillée tenant en dissolution de l'azotate d'argent chimiquement pur en quantité plus grande que celle qui est nécessaire pour la réaction complète; on laisse reposer pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire en agitant fréquemment, on filtre et on lave bien.

Il se produit la réaction représentée par l'équation suivante :

$$3Cu^2O + 6AgAzO^3 + xH^2O = (Cu^4Az^2O^9 + 3H^2O) + 2(CuAz^2O^6) + 6Ag + (x - 3)H^2O.$$

On dissout dans l'acide azotique le résidu desséché sur le filtre et le filtre incinéré, on filtre si c'est nécessaire, on précipite l'argent qui se trouve en dissolution par l'acide chlorhydrique en employant autant que possible la quantité juste nécessaire, on étend ensuite la dissolution, on filtre, et l'on concentre le liquide filtré par ébullition. On étend ensuite avec beaucoup d'eau, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le précipité, on traite celui-ci par le sulfure de sodium, on sépare

[1] *Zeitschrift f. analytische Chemie*, t. XIII, p. 207.

par le filtre les sulfures de l'antimoine et de l'arsenic, on dessèche le résidu sur le filtre, on incinère celui-ci, on le dissout dans l'acide azotique avec le résidu sec, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, on évapore à sec, on reprend par l'eau, on filtre pour séparer le sulfate de plomb et l'on dose le cuivre sous forme de sulfure, ou mieux, s'il n'y a pas de plomb, on le précipite par électrolyse dans la solution azotique. Le poids du cuivre, multiplié par 1,6895, représente la quantité de protoxyde de cuivre qui se trouvait dans le métal essayé.

Préparation de l'azotate d'argent chimiquement pur, d'après Stas [1]. — On dissout de l'argent fin dans l'acide azotique, on évapore la solution à sec, on fond le résidu pendant longtemps, puis on le redissout dans l'eau, on filtre et l'on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique dans la solution très étendue. On laisse déposer, on décante, on lave, on filtre et on dessèche, on réduit en poudre fine le chlorure d'argent sec, on le fait digérer pendant longtemps à une douce chaleur dans l'eau régale, puis on étend et l'on filtre de nouveau. On réduit le chlorure d'argent desséché avec du carbonate de sodium, et l'on refond l'argent réduit avec du salpêtre et du borax. On dissout cet argent chimiquement pur dans de l'acide azotique pur à 1,2 de densité, on évapore la solution à sec, on fond le résidu à une température aussi basse que possible, enfin on le redissout dans l'eau et on évapore à cristallisation. On conserve les cristaux dans des flacons de couleur foncée ou entourés de papier noir, et pour l'usage on en dissout dans l'eau la quantité nécessaire.

Dosage du cuivre micacé. — Les minerais de cuivre renfermant de l'antimoine et du nickel donnent un cuivre qui contient, disséminées assez uniformément dans sa masse, des lamelles jaune d'or hexagonales de cuivre micacé (antimoniate de nickel et de cuivre), qui rendent le cuivre *impropre à tous les usages.* Si l'on dissout le métal dans l'acide azotique froid, ces lamelles restent, et on peut en déterminer la quantité en lavant bien le résidu, filtrant sur de l'amiante dans un petit entonnoir taré et desséchant à 100°.

Analyse du cuivre. — *Hampe* a donné récemment la description complète d'une méthode d'analyse du cuivre [2].

[1] *Recherches sur les lois des proportions multiples.*

[2] *Zeitschrift f. d. Berg- Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate*, t. XXVII, p. 205; et *Zeitschrift f. analytische Chemie*, t. XIII, p. 179.

ARGENT

Les essais d'argent sont les seuls essais par voie sèche qui répondent à toutes les exigences, et, bien qu'ils ne permettent pas d'atteindre une exactitude tout à fait absolue, ils ne laissent cependant rien à désirer ; ils peuvent être appliqués à toutes les substances : toutefois ils sont inexacts pour les matières riches, comme les monnaies, l'argent de coupelle, etc., et c'est pour cela que l'on choisit la voie humide lorsqu'on a affaire à ces substances. Par contre, avec les substances pauvres en argent, la voie sèche donne seule des résultats exacts, et beaucoup plus exacts que ceux qui peuvent être obtenus par l'analyse chimique.

Les corps à essayer pour argent sont aussi bien des minerais que des produits métallurgiques et des alliages.

Minerais d'argent.

Les minerais d'argent proprement dits, c'est-à-dire les minerais dans lesquels ce métal forme l'élément principal, sont rares. Ce sont :

1° L'*argent natif :* il est pur, ou aurifère, ou mélangé avec de petites quantités de fer, de cuivre, d'antimoine, d'arsenic ; il renferme jusqu'à 90 p. 100 d'argent;

2° L'*argent amalgamé* ($AgHg$ ou Ag^2Hg^3), avec 26,5 ou 35 p. 100 d'argent;

3° L'*argent chloruré*, *argent corné*, *kérargyrite* ($AgCl$), avec 75 p. 100 d'argent; l'*argent bromuré*, *bromarygre*, *bromite* ($AgBr$), avec 58 p. 100 d'argent, et l'*argent ioduré*, *iodargyre*, *iodite* (AgI), avec 46 p. 100 d'argent ;

4° L'*argent telluré*, *petzite* (Ag^2Te), avec 62,8 p. 100 d'argent, et l'*argent antimonié*, *diskrasite* (Ag^2Sb ou Ag^3Sb), avec 64 ou 84 p. 100 d'argent;

5° Les combinaisons de l'argent avec l'arsenic, l'antimoine et le soufre; ce sont :

a. L'*argent sulfuré*, *argent vitreux*, *argentite*, *argyrose* (Ag^2S), avec 87 p. 100 d'argent ;

b. La *miargyrite*, ou *sulfure d'argent et d'antimoine* ($AgSbS^2 = Ag^2S + Sb^2S^3$), avec 35,9 p. 100 d'argent ;

c. L'*argent antimonio-sulfuré*, *argyrithrose*, *pyrargyrite*, *argent rouge sombre* ($Ag^3SbS^3 = 3Ag^2S + Sb^2S^3$), avec 65,4 p. 100 d'argent ;

d. La *proustite*, *argent arsénio-sulfuré*, *argent rouge arsenical* ($Ag^3AsS^3 = 3Ag^2S + As^2S^3$), avec 59 p. 100 d'argent ;

e. Le *cuivre gris argentifère*, *Silberfahlerz*, *Weissgiltigerz* (voy. *Cuivre gris*), avec 31,8 p. 100 d'argent;

f. Le *cuivre sulfuré argentifère*, *stromeyérite* ($Cu^2S + Ag^2S$), avec 52,9 p. 100 d'argent;

g. La *polybasite*, *Eugenglanz* ($9Ag^2S + As^2S^3$), avec 64 à 72 p. 100 d'argent ;

h. La *stéphanite*, *psaturose*, *argent sulfuré fragile*, *argent noir* ($5Ag^2S + Sb^2S^3$), avec 22,5 p. 100 d'argent ;

i. La *fréieslebenite*, *antimoine sulfuré plombo-argentifère*, *argent gris antimonial* $5(Pb,Ag^2)S + 2(Sb^2S^3)$, avec 22,5 p. 100 d'argent.

6° Les minerais les plus abondants et par suite les plus importants sont ceux qui avec de petites quantités d'argent renferment d'autres métaux utiles ; à ce groupe appartiennent :

a. Les *minerais de plomb argentifères*, notamment la *galène*, qui peut contenir jusqu'à 0,7 p. 100 d'argent ;

b. Les *minerais de cuivre argentifères*, comme le *cuivre gris*, qui le plus souvent ne renferment que quelques dixièmes p. 100 d'argent, mais quelquefois aussi des quantités beaucoup considérables (10 p. 100 et plus).

c. Les *blendes argentifères* contenant jusqu'à 0,88 p. 100 d'argent ;

d. La *pyrite commune* et la *pyrite magnétique*, renfermant jusqu'à 0,09 p. 100 d'argent;

e. Les *minerais argentifères de cobalt, de nickel et de bismuth;*

f. Les *minerais argentifères d'arsenic et d'antimoine* ;

g. L'*arsenic* et l'*antimoine natifs*.

Tous les minerais d'argent ou les minerais argentifères, chauffés au chalumeau pendant un temps suffisant sur le charbon ou avec du plomb sur la coupelle, donnent un bouton d'argent métallique ; dans la flamme extérieure, le borax dissout une partie de l'oxyde d'argent en produisant un verre opalescent ou d'un blanc laiteux; dans la flamme de réduction, le verre devient clair et incolore. La perle de sel de phosphore est colorée en jaunâtre par l'oxyde d'argent; elle devient opaline en se refroidissant, et elle offre alors une teinte jaunâtre à la lumière du jour et paraît rougeâtre à la lumière artificielle. Sur le charbon, avec le sel de soude, la réduction de l'oxyde d'argent est instantanée. Les minerais d'argent contenant du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine donnent accessoirement les réactions de ces corps.

Indépendamment des minerais, on a aussi très fréquemment à essayer pour argent des produits métallurgiques; ce sont :

1° Les *alliages des usines*, comme le plomb d'œuvre, le plomb raffiné, les amalgames, l'argent d'éclair, l'argent raffiné, le cuivre noir et le cuivre raffiné ;

2° Les *mattes* et les *speiss* ;

3° Les *produits oxydés*, comme les litharges marchandes, les litharges noires, les abstrichs, les fonds de coupelles;

4° Les *déchets d'usines*, tels que les scories, les fumées, les cadmies, les cendres ou lavures, les loups ;

5° Enfin, on doit aussi mentionner les *bronzes* et les *monnaies*.

Essais d'argent par voie sèche.

ESSAI PAR COUPELLATION. — Cette méthode est applicable aussi bien aux substances pauvres qu'aux substances riches en argent, à l'exception des alliages très riches, et c'est celle qui est le plus fréquemment employée ; l'argent est d'abord combiné au plomb (*scorification*, *imbibition*), et le plomb argentifère obtenu est ensuite soumis à la *coupellation*, c'est-à-dire que l'argent est séparé du plomb, opération dans laquelle l'argent reste sur la coupelle.

Ces deux opérations, la *scorification* et la *coupellation*, sont des fusions oxydantes; elles ont pour but, d'après ce qui précède, la première l'extraction de l'argent par le plomb du corps à essayer, et la seconde la séparation du plomb de l'argent.

Suivant le teneur en argent de la substance soumise à l'essai, on pèse pour chaque expérience les quantités suivantes :

Matières avec une teneur en argent au-dessous de 1 p. 100.	5gr
Matières avec une teneur en argent au-dessus de 1 p. 100.	2gr,50
Matières avec une teneur encore plus élevée............	1gr à 0gr,5

On prend toujours deux échantillons, l'un pour l'essai et l'autre pour le contre-essai ; lorsqu'on a affaire à des substances très pauvres, il faut, pour obtenir un bouton d'argent pondérable, peser, suivant la teneur en argent, 20, 30 et même jusqu'à 100 échantillons de 5 grammes chacun (surtout lorsque les matières doivent en même temps être essayées pour or), les scorifier, scorifier de nouveau par 2 ou 4 les boutons d'alliages obtenus, et continuer ainsi jusqu'à ce qu'on n'ait plus qu'un régule, que l'on coupelle. Les essais d'argent effectués de cette manière portent le nom d'*essais par concentration.*

On peut du reste, lorsque deux régules suffisent pour la détermination, les placer dans une coupelle de grandeur convenable et les coupeller ensemble ; il suffit alors de ne peser que quatre échantillons, ou bien on scorifie immédiatement 10 grammes de la substance, ce qui toutefois n'est possible que si l'on ne doit pas ajouter beaucoup de plomb à l'essai, et en supposant qu'il en résulte un bouton d'argent pondérable.

Mais dans le cas où les substances sont très riches en argent, lorsqu'elles en contiennent beaucoup plus de 1 p. 100, il est aussi nécessaire d'effectuer plusieurs essais et de considérer la moyenne de tous les essais (bien réussis) comme la teneur exacte, parce que, surtout dans les minerais en morceaux ou dans ceux qui sont mélangés avec beaucoup de gangue, l'argent est très inégalement réparti; quatre à huit essais, qui doivent être effectués sans aucune erreur, sont en pareils cas suffisants. S'il est possible de diviser convenablement avant l'essai tout le lot des minerais dont il doit être pris livraison et de prendre des échantillons du minerai divisé, il suffit de faire deux essais, parce qu'on obtient alors une moyenne plus exacte du lot de minerai.

Scorification. — L'opération est effectuée de la manière suivante: Dans les scorificatoires, posés sur une main à cases, on met d'abord une portion de la quantité nécessaire de plomb granulé, puis pardessus la matière à essayer réduite en poudre (minerai ou autre

substance) et exactement pesée, et l'on mélange intimement les deux substances en brassant avec une baguette de verre ; on répand ensuite uniformément sur le mélange l'autre portion du plomb, et l'on ajoute environ 1 gramme de verre de borax, et lorsque le minerai est très quartzeux, on y joint environ 0 gr. 5 de litharge. Le borax a pour effet non seulement de scorifier les terres et les oxydes métalliques, mais encore de liquéfier les scories qui se forment, et plus ces oxydes sont difficilement fusibles (zinc, étain), plus on doit ajouter de borax ; si c'est nécessaire, on en ajoute encore après la fusion. Mais il n'est pas convenable d'employer beaucoup de borax dès le début, parce qu'alors le bain métallique se couvre trop rapidement de scories, ce qui, à cause de la décomposition incomplète de la matière essayée, occasionne des pertes d'argent par scorification, et la décomposition complète de la substance est produite par l'oxyde de plomb qui se forme après la fusion.

La quantité du plomb à ajouter dépend aussi de la nature des substances étrangères contenues dans les échantillons essayés : on doit prendre d'autant plus de plomb que les oxydes sont plus difficilement fusibles, que par suite ils sont moins faciles à dissoudre par l'oxyde de plomb, et que les sulfures étrangers contenus dans l'essai sont plus difficilement décomposables. Pour les minerais de plomb, 4 à 8 parties de plomb sont suffisantes, les minerais zincifères et cuprifères en exigent jusqu'à 20 parties, et il en est de même pour les substances contenant du nickel et du cobalt. Ordinairement, on met d'abord dans le scorificatoire un tiers du plomb nécessaire et on le mélange avec la poudre du minerai, puis on répand par-dessus les deux autres tiers ; les laboratoires d'essai sont pourvus de cuillers particulières (cuillers à plomb grandes et petites), qui contiennent la quantité de plomb nécessaire ; celui-ci n'est jamais pesé, on se contente de le mesurer.

Les essais étant préparés comme il vient d'être dit, on les introduit dans le moufle chauffé au rouge clair et l'on fond aussi rapidement que possible, en plaçant des charbons ardents devant l'ouverture du moufle et plus les oxydes à scorifier sont difficilement fusibles, plus il faut chauffer fortement le moufle ; pour éviter le refroidissement, on ferme la porte de celui-ci. Le plomb fond, tandis que toutes les parties spécifiquement plus légères se rassemblent à la surface, où elles sont peu à peu scorifiées par l'oxyde de plomb qui se forme ou par celui qui a été ajouté, tandis que l'ar-

gent est absorbé graduellement par le plomb ; on nomme cette période de la scorification *période de fusion* ou *premier grand feu*.

Lorsqu'au bout de quinze à vingt minutes, ou en général lorsqu'en regardant dans le moufle on voit que la masse est tout à fait fluide et qu'on aperçoit une surface brillante, sans particules non fondues flottant sur le bain de plomb, on peut remarquer sur les bords un anneau de scories plus foncé et très facile à distinguer, et c'est alors que commence la *période de scorification* ou de *petit feu*. On ouvre en partie la porte du moufle, afin de refroidir celui-ci et que l'air puisse arriver librement au contact des essais ; l'oxyde de plomb qui se forme exerce maintenant une action décomposante sur les sulfures, les arséniures et les antimoniures, desquels se sépare l'argent, qui est absorbé par le plomb liquide. Par suite de la formation continue d'oxyde de plomb, la quantité des scories va toujours en augmentant; l'oxyde de plomb monte toujours au-dessus de la surface convexe du plomb fondu; l'anneau de scories, au milieu duquel on aperçoit la surface brillante de métal, l'*œil*, s'élargit de plus en plus et couvre enfin tout le bain métallique, ce qui arrive au bout d'une demi-heure environ.

Maintenant, on referme l'ouverture du moufle, on met du charbon dans le fourneau, et alors commence le *second grand feu*, qui a simplement pour but de rendre tout à fait fluides les masses fondues, afin que, après le coulage, le plomb et la scorie puissent se séparer facilement; on bout de cinq à dix minutes, on retire les essais suffisamment chauffés et on les verse dans une lingotière chaude, enduite avec de la craie rouge ou blanche. Après le refroidissement, on sépare le régule de plomb de la scorie et on les arrondit à l'aide du marteau, pour les soumettre ensuite à la coupellation. Si les régules sont cassants, il faut les scorifier de nouveau; on obtient de pareils régules lorsqu'on a employé trop peu de plomb, lorsqu'on n'a pas assez chauffé pendant le second grand feu et aussi lorsque la matière essayée renferme trop d'antimoine, qui reste en majeure partie avec le plomb.

Après avoir retiré du moufle les essais scorifiés, on fait descendre les charbons dans le fourneau, on en ajoute de nouveaux, et l'on introduit dans le moufle le nombre nécessaire de coupelles, afin d'en expulser toute l'humidité ; il ne faut pas mettre en même temps dans le moufle un trop grand nombre de coupelles, parce qu'autrement elles se dessèchent inégalement et n'absorbent pas

uniformément, et en outre celles qui se trouvent auprès de l'ouverture du moufle se refroidissent facilement. Les coupelles, si c'est possible, ne doivent occuper que la partie centrale du moufle, et pour leur nombre on se guide sur la grandeur de ce dernier; elles doivent être introduites avant le plomb et assez chaudes pour qu'entre leur fond et le fond du moufle on n'aperçoive pas de bandes sombres, c'est-à-dire qu'elles doivent avoir pris exactement la température du moufle, qui doit se trouver au rouge clair.

Coupellation. — Cette opération est une fusion oxydante pure. Les plombs d'œuvre sont posés sur les coupelles à l'aide d'une pince ; un charbon ardent est placé devant l'ouverture du moufle, et l'on ferme celui-ci, afin de fondre rapidement les plombs d'œuvre, ce qui est d'autant plus nécessaire que les oxydes que donnent les métaux contenus dans le plomb sont plus difficilement fusibles. Ce *premier grand feu* a pour but de favoriser la fusion du plomb, et, lorsqu'immédiatement après la fusion la surface mate du bain métallique se montre brillante (*s'est découverte*), on ouvre l'orifice du moufle, on le maintient ouvert et l'on n'active plus le feu, afin d'éviter une perte d'argent par volatilisation ; les essais sont ainsi abandonnés à eux-mêmes pendant une demi-heure ; c'est la période du *petit feu.* A la surface du bain métallique, d'abord peu convexe, mais le devenant de plus en plus, on voit glisser les pellicules d'oxyde, qui apparaissent au début sous forme de petits points et ensuite sous forme de petites écailles, et qui sont absorbées par la coupelle ; l'argent se concentre de plus en plus dans le plomb métallique qui reste.

Non seulement à cause de cet enrichissement, par suite duquel l'alliage de plomb et d'argent devient de moins en moins fusible, mais encore à cause de la différence des points de fusion du plomb métallique et de la litharge (330 et 980°), il faut élever de nouveau peu à peu la température du moufle, ce qui est surtout nécessaire vers la fin de l'opération, parce que, avec une température trop élevée pendant la coupellation, la perte en argent, comme on l'a déjà dit, devient trop grande. Il faut en général suivre autant que possible la vieille tradition des anciens essayeurs : *coupeller froid et passer l'éclair à haute température.*

La température du moufle doit être ménagée de façon que la fumée de plomb qui se dégage de la coupelle s'élève en serpentant

à peu près à la moitié de la hauteur du moufle et se perde ensuite latéralement; on aperçoit alors sur le bord de la coupelle un cercle formé de très petits cristaux d'oxyde de plomb; avec une température trop élevée, cette fumée monte perpendiculairement jusqu'à la voûte du moufle, et on ne voit pas dans la coupelle de petits cristaux de litharge reconnaissables à leur éclat; au contraire, avec une température trop basse, la fumée en se dégageant latéralement rampe sur le bord de la coupelle sans s'élever ; dans ce cas, il faut donner plus de chaleur en plaçant des charbons incandescents à l'entrée du moufle et en poussant, si c'est possible, les coupelles vers le fond de ce dernier, ou bien en chargeant de nouveau le fourneau. Vers la fin de la coupellation, les gouttelettes d'oxyde de plomb fondu d'apparence huileuse (les *yeux*) deviennent de plus en plus grandes et se réunissent en prenant l'apparence d'un réseau; on dit alors que le bouton *est en fleur*. Ce phénonème disparaît bientôt, et l'on voit aussitôt apparaître sur le bouton d'argent des bandes irisées, qui se meuvent dans tous les sens avec rapidité; cette irisation est due à ce que le bouton n'est plus recouvert que par une pellicule d'oxyde de plomb extrêmement mince, produisant le phénomène des lames minces; enfin, l'irisation disparaît à son tour, le bouton paraît terne et tout à fait tranquille, et subitement l'argent offre un vif éclat; ce dernier phénomène est désigné sous le nom d'*éclair*, et il indique la fin de l'opération. Dès que le bouton est en fleur, il faut élever la température du moufle et la tenir haute jusqu'à ce que l'éclair se soit produit (*deuxième grand feu*) ; cela est nécessaire pour maintenir liquide l'argent difficilement fusible, pour oxyder les dernières particules de plomb et faire absorber l'oxyde de plomb par la coupelle ; une fois que l'éclair a eu lieu, on rapproche un peu les coupelles de l'ouverture du moufle, afin de les refroidir, parce qu'à une température élevée de l'argent est volatilisé, et aussi pour éviter le *rochage* des boutons, qui pourrait entraîner des pertes par projection. Le rochage est dû à ce que l'oxygène absorbé par l'argent liquide se dégage subitement sous l'influence du refroidissement. L'argent roché présente à sa surface des végétations mamelonnées, et le phénomène ne se produit qu'avec l'argent très fin.

L'opération terminée, on retire les coupelles du moufle, après quoi les boutons d'argent (*boutons de retour*) jettent encore un vif éclat avant de se solidifier; on les saisit encore chauds à l'aide

de la pince à boutons, on nettoie leur face inférieure avec un gratte brosse, et on les pèse successivement.

Les coupelles dans lesquelles on a traité du plomb contenant du cuivre ne sont pas jaune pur, mais gris verdâtre, surtout dans le milieu et autour du bouton; lorsqu'on traite des plombs riches en antimoine, les coupelles se fendent facilement. Le plomb destiné à servir pour les essais d'argent (*plomb d'essai*) doit être exempt d'argent, ou bien il faut connaître exactement sa teneur en argent, afin de pouvoir la retrancher du poids du bouton de retour. Les petits boutons de retour doivent être ronds, les gros hémisphériques ; leur surface supérieure doit être brillante et leur face inférieure d'un blanc mat, enfin ils ne doivent pas être rochés; les poids des boutons de l'essai et du contre-essai doivent se rapprocher beaucoup, et on ne tolère que de très faibles différences. La pesée a lieu au milligramme. En outre, les boutons ne doivent pas présenter de *racines*, qui contiennent toujours du plomb, parce qu'elles n'ont pas été exposées à l'action de l'air atmosphérique, et leur face inférieure ne doit pas avoir de plomb métallique, dont la présence tient à une coupellation trop froide ou interrompue trop tôt. Lorsque la matière essayée contient de l'or, celui-ci reste avec l'argent, et il faut le retrancher du poids de l'argent; toutefois l'argent n'est jamais chimiquement pur, il ne contient que 99,7 à 99,8 pour 100 d'argent métallique.

Perte d'argent dans la coupellation. — Malgré l'exactitude très satisfaisante des essais d'argent par coupellation, lorsqu'ils sont exécutés avec tous les soins nécessaires, ils donnent toujours des résultats trop faibles, et c'est pour cela que dans l'opération en grand on obtient fréquemment une quantité d'argent plus grande que celle qui a été calculée d'après les essais, les produits argentifères étant toujours remis en travail. Cette perte d'argent provient de trois causes :

1° De la *volatilité* de l'argent,

2° De la *scorification*,

3° De l'*absorption par la coupelle*.

D'après les expériences effectuées par *Klasek* [1], la perte due à l'absorption de l'argent par la coupelle se produit surtout à la fin de la coupellation, et en général elle est d'autant plus grande :

[1] *Œsterr. Zeitschrift f. Berg-und Hüttenwesen*, 1857, p. 370.

1° Que l'on a coupellé à une température plus élevée, et dans ce cas il y a aussi à tenir compte de la perte par volatilisation;

2° Que la teneur en argent de la matière essayée est plus faible, c'est-à-dire que la proportion du plomb coupellé est plus grande par rapport à l'argent.

Les pertes d'argent par scorification sont plus faibles, mais elles sont d'autant plus considérables que l'on a poussé plus loin la scorification; mais alors on a un régule de plomb d'œuvre plus petit et par suite moins de perte par absorption.

Dans les essais courants des minerais de Pribram, 20 échantillons étant scorifiés et coupellés en même temps, dans lequel cas chaque essai ne peut pas être observé isolément avec tout le soin nécessaire, *Klasek* a obtenu les résultats suivants :

Teneur en argent du minerai pour 100 kilogrammes.	Perte en argent sur la teneur du minerai.
721 grammes.	3,03 p. 100.
542 »	3,26 »
365 »	3,76 »
185 »	5,10 »
39 »	14,80 »

Dans l'usine à argent de Pribram, on tolère les différences suivantes entre les poids des boutons d'argent :

		Différences.
Avec une teneur en argent de	0 à 0,15 p. 100......	0,01 p. 100
»	0,25 à 0,30 »	0,02 »
»	0,30 à 0,60 »	0,03 »
»	0,60 à 1,20 »	0,04 »
»	1,20 à 2,40 »	0,05 »
»	2,40 à 4,80 »	0,07 »
»	4,80 à 9,60 »	0,10 »
»	9,60 à la teneur la plus élevée.........	0,14 »

Dans cette même usine, on prend des minerais (galène) des échantillons de 5 grammes, que l'on met dans le scorificatoire avec 13 grammes de plomb ou 18 grammes lorsqu'il s'agit de minerais zincifères et contenant beaucoup de métaux terreux, puis on couvre avec du borax et l'on scorifie dans le moufle. On ne prend pour l'essai que 0 gr. 5 à 1 gramme des minerais très riches : argent natif, argent antimonio-sulfuré, argent arsenico-sulfuré, etc.

Essais pour plomb et pour argent combinés. — Dans quelques

usines, on a l'habitude de déterminer la teneur en argent d'un minerai ou d'un produit par coupellation du régule de plomb fourni par l'essai pour plomb. Mais cette méthode ne donne des résultats satisfaisants que si la teneur en argent de la substance ne dépasse pas 0,140 pour 100, et elle n'est pas à recommander comme essai d'argent proprement dit. En outre, la teneur en plomb ne doit pas être supérieure à 30 pour 100, et comme éléments étrangers le minerai ne doit contenir que des terres avec très peu d'autres combinaisons métalliques; plus il y a de ces dernières, moins l'essai est exact; la méthode est cependant tout à fait convenable pour les produits métallurgiques oxydés (voyez plus loin, dans le chapitre *Plomb* : Essais pour plomb et pour argent combinés).

Essai au creuset. — Cette méthode est employée pour l'essai de grandes quantités de substances ordinairement pauvres, qui contiennent l'argent (et de l'or) à l'état natif ou combiné à des halogènes; les minerais sont rarement essayés de cette manière. Pour concentrer l'argent, on se sert de plomb ou de litharge et de charbon ou de farine.

Au *Chili*, le minerai à traiter par la méthode d'amalgamation de *Krönke* est essayé de la manière suivante : Dans un creuset à parois lisses, on charge 5 grammes du minerai réduit en poudre fine et desséché avec un mélange de 1,5 partie de litharge, de 0,15 partie de carbonate de potassium et de 0,08 partie de farine. On met encore par-dessus 20 grammes de litharge et l'on couvre avec environ 4 grammes de verre de borax; on met le couvercle sur le creuset et l'on place celui-ci sur une couche de coke incandescent haute d'environ 1 décimètre et disposé sur la grille d'un fourneau à vent, après quoi on entoure le creuset jusqu'au bord avec du charbon de bois; on attend un quart d'heure avant de couvrir le fourneau, et une fois le dôme en place on fond pendant encore un quart d'heure, puis on retire le creuset, on le vide, on sépare la scorie du régule de plomb et on soumet celui-ci à la coupellation.

A la monnaie de *Guanaxuato*, on procède de la manière suivante : On mélange 20 gr. 773 (320 grains) du minerai avec 66 grammes de litharge, 66 grammes de carbonate de sodium et 3 grammes de charbon; on introduit le mélange dans un creuset haut de 165 millimètres et d'un diamètre de 45 millimètres supérieurement, on met par-dessus 20 grammes de sel marin et l'on

place 40 creusets ainsi chargés sur la grille d'un fourneau à vent couverte d'une couche de 10 centimètres de charbon de bois allumé, puis on met du combustible autour des creusets. On fond d'abord le fourneau étant découvert, puis on ajoute quelques charbons, on ferme le fourneau et l'on fond pendant une demi-heure; on retire ensuite les creusets et on les laisse refroider. Afin de déterminer la teneur en argent de la litharge et de pouvoir corriger la richesse du minerai, on en réduit séparément 65 grammes et l'on coupelle le bouton de plomb obtenu. Pendant la coupellation, la température doit être maintenue assez élevée pour qu'il ne se dépose pas sur le bord de la coupelle de petits cristaux d'oxyde de plomb, on ne ferme pas l'ouverture du moufle avec des charbons ardents, et la température n'y est pas réglée par l'introduction de têts froids.

Suivant *Richter* et *Hübner*[1], l'essai au creuset usité en Amérique n'est pas plus exact que la scorification.

Salomon indique le procédé suivant pour l'essai des *cendres* ou *lavures* (d'argent et d'or) : Dans un creuset de Hesse on introduit 10 grammes de verre de borax et 10 grammes de crème de tartre, on met par-dessus 20 grammes de litharge, puis, après avoir rendu humide la paroi interne du creuset en poussant son haleine à l'intérieur du vase, on fait tourner celui-ci avec son contenu, en lui donnant une position convenable, jusqu'à ce que les deux tiers de la hauteur des parois se soient recouverts d'une couche mince de litharge, qui a pour effet d'empêcher que des particules d'argent et d'or restent suspendues aux parois; on ajoute ensuite 3 grammes de poudre de charbon, 15 grammes de carbonate de potassium et 25 grammes des cendres réduites en poudre fine, on mélange bien le tout avec une spatule, on couvre avec 10 grammes de carbonate de sodium et avec une forte couche de sel marin, on saupoudre les parois avec encore 5 grammes de litharge, on met le couvercle, on lute celui-ci, on introduit le creuset dans un fourneau à vent et l'on fond rapidement pendant une demi-heure. Lorsqu'il s'agit de recevoir des lots considérables de cendres, il est convenable de faire plusieurs fois cet essai et d'essayer aussi pour or les boutons d'argent coupellés (boutons de retour).

Essai des scories. — Pour essayer les *scories* et en général les

1. *Berg- und Hüttenmännirche Zeitung*, 1874, p. 68.

substances très pauvres, on en fond pour plomb d'œuvre de grandes quantités à la fois dans des creusets avec du plomb ou de la litharge, de la poudre de charbon (ou du flux noir) et des fondants, ou bien on effectue un essai par concentration (voyez page 366), et l'on coupelle le régule de plomb obtenu par l'une ou l'autre manière; les plombs d'œuvre contenant beaucoup d'arsenic ou d'antimoine sont, avant la coupellation, scorifiés encore une fois avec les mêmes fondants.

A *Pribram*, on fond dans une tute à plomb deux échantillons de scorie de chacun 10 grammes, après les avoir mélangés avec 150 à 160 grammes de litharge, 2 gr. 5 de quartz et 0 gr. 25 de poudre de charbon, et l'on soumet ensemble les deux régules à la coupellation dans une grande coupelle.

A *Freiberg*, on introduit dans une tute à plomb 7 gr. 5 de scories avec 11 gr. 25 à 15 grammes de carbonate de potassium et de farine, on met par-dessus 18 gr. 75 à 30 grammes de plomb granulé et l'on fond pendant trois heures dans un fourneau à vent.

Au *Harz supérieur*, on charge dans une tute à plomb 10 grammes de *Fluthabgänge* [1] avec 30 à 40 grammes de carbonate de potassium et de farine, et on ajoute, suivant le degré de fusibilité de la matière, 5 à 10 grammes de borax, on met par-dessus 10 à 15 grammes de plomb granulé, puis on couvre avec du sel marin, et, en élevant peu à peu la température, on fond dans un fourneau à moufles pendant une heure et demie à deux heures, jusqu'à ce que toute la masse soit parfaitement fluide. Les régules de plomb obtenus sont scorifiés ensemble, et le régule de concentration est coupellé.

Essai des produits oxydés. — A *Pribram*, 80 grammes de *litharge* sont mélangés avec 13 à 14 grammes de quartz et 1 gramme de poudre de charbon; le mélange est introduit dans une tute, couvert avec du sel marin et fondu; les boutons de deux essais sont ensuite coupellés sur une seule coupelle.

A *Freiberg*, on fond sous une couche de sel marin 15 grammes de litharge avec 10 gr. 25 de carbonate de potassium et de farine et 5 à 6 pour 100 de poussière de charbon.

Les *abstrichs* et les *abzugs* sont traités comme la litharge, et les régules de plomb très impurs, qui ne peuvent pas être coupellés

[1] Portions pauvres de minerais, qui lors de la préparation mécanique ont été entraînées dans les canaux de décharge avec la roche stérile. L. G.

directement, sont scorifiés encore une fois avec quatre à huit fois leur poids de plomb.

Essai des alliages. — S'ils contiennent déjà une quantité suffisante de plomb (comme le plomb d'œuvre par exemple), on les coupelle directement; lorsqu'ils ne renferment pas de plomb ou seulement très peu, mais du cuivre ou d'autres métaux, on les coupelle immédiatement avec la quantité de plomb nécessaire, ou bien on les scorifie d'abord avec du plomb et l'on coupelle le régule obtenu.

Lorsque l'alliage est soumis directement à la coupellation, on emploie le plomb sous forme d'une feuille, dans laquelle on enveloppe l'alliage pesé avant de le placer sur la coupelle.

Essai des monnaies. — Plus la monnaie est riche en argent, moins il faut en prendre pour l'essai; un demi-gramme est ordinairement suffisant, et on prend 2 grammes s'il s'agit de substances pauvres. Lorsque la teneur en argent n'est pas connue d'avance, du moins approximativement, il faut la déterminer soit au moyen de la pierre de touche et des touchaux, soit en coupellant environ 0 gr. 2 de l'alliage avec 16 fois son poids de plomb.

Comme les monnaies ne sont alliées qu'avec du cuivre, on peut, suivant *Karmarsch*, en *déterminant le poids spécifique* de l'alliage de cuivre et d'argent, calculer en millièmes, avec une précision assez grande, la teneur en métal précieux, à l'aide de la formule suivante :

$$u = \frac{L - 8,833}{0,0016474},$$

dans laquelle u indique la teneur en métal précieux et L le poids spécifique de l'alliage. Cette *méthode hydrostatique* serait tout à fait convenable pour l'achat des monnaies ou du vieil argent.

Dans l'essai des monnaies, il est essentiel que la quantité du plomb soit toujours convenablement proportionnée à la teneur en cuivre et en argent de l'alliage à coupeller; pour séparer le cuivre aussi complètement que possible, il faut prendre d'autant plus de plomb que la teneur en argent de l'alliage est plus grande, de même il faut prendre d'autant plus de ce métal que la coupellation doit être faite à une température plus basse, et il vaut mieux employer plus de plomb et coupeller plus froid au début, parce que tout en perdant moins d'argent on obtient un bouton plus pur. On

ne doit introduire en même temps dans le moufle que deux ou trois, au plus quatre coupelles; on les place dans le milieu du moufle, on y met ensuite le plomb; puis, lorsque celui-ci est fondu et découvert, on introduit dans le bain, rapidement et avec précaution, l'alliage enveloppé dans un petit cornet fait avec une feuille de plomb.

La table suivante, due à *d'Arcet*, indique le poids de plomb qu'il convient d'employer pour la coupellation des alliages d'argent et de cuivre aux différents titres :

Titre de l'alliage en millièmes.	Poids du plomb nécessaire pour la coupellation de 1 gr. d'alliage.
1000	0gr,3
950	3 ,0
900	7 ,0
800	10 ,0
700	12 ,0
600	14 ,0
500	
400	
300	
200	16 à 17 gr.
100	
1	
0	

Varrentrapp emploie les quantités suivantes de plomb :

Titre de l'alliage en millièmes.	Quantité de plomb pour 1 gr. d'alliage.
1000 à 950	4
950 à 900	6
900 à 850	8
800 à 750	12
750 à 650	14
600 à 0	16

Maintenant les monnaies et les alliages riches en argent ne sont plus nulle part essayés par voie sèche, mais par voie humide, parce que la présence du cuivre n'exerce aucune influence sur le résultat de l'essai, et les alliages riches peuvent être essayés de cette manière avec une exactitude plus grande que par coupellation.

Dans tous les pays, la teneur en argent fin des monnaies et des alliages employés pour la vaisselle, l'orfèvrerie et la bijouterie est fixée légalement et par suite connue; cette teneur est la suivante :

Monnaies françaises.

	Argent fin en millièmes
Pièces de 5 francs	900
Pièces de 2 francs, de 1 franc, de 50 centimes et de 20 centimes.	835

Monnaies allemandes.

Convention de Munich de 1837, pour l'Allemagne du Sud.

Florins	900
Petite monnaie	335

Convention générale allemande de 1838.

Pièces de 2 thalers	900
Pièces de 1 thaler	950
Pièces de 2 marcs (Hambourg)	750
Pièces de 1/6, 1/3 et 1/2 thaler	520
Petite monnaie	222
Thalers de Hanovre de 1839	993
Pièces de 8 schillings (Hambourg)	625
Pièces de 4 schillings (Hambourg)	563
Pièces de 2 schillings (Hambourg)	438
Demi-thaler (Brême)	986 1/2
1/6 et 1/12 de thaler (Brême)	739 7/12
Groots	281 1/4
Monnaies de la Confédération : thalers et florins	900
Pièces de 6 et de 3 kreuzers de l'Allemagne du Sud	333
Gros et demi-gros d'argent	220
Pièces de 1/2, 1, 2 et 5 marcs	900

Monnaies autrichiennes.

Speciesthaler	833 4/10
Pièces de 1 florin et de 2 florins	900
Anciennes pièces de 30 kreuzers	625
Anciennes pièces de 20 kreuzers	
Anciennes pièces de 10 kreuzers	541 7/1
Anciennes pièces de 10 kreuzers de 1848	500
Nouvelles monnaies divisionnaires de 10 et 20 kreuzers	500

Monnaies anglaises.

Couronnes, florins, shellings, pences, pennys	925

Monnaies hollandaises.

Rixdaler (2 florins 1/2), 1 florin et 1/2 florin	945
25, 10 et 5 cents	640

MONNAIES SUISSES.

Convention internationale de 1865.

	Argent fin en millièmes.
Pièces de 5 francs	900
Pièces de 2 francs, de 1 franc et de 50 centimes	835

MONNAIES ITALIENNES.

Pièces de 5 lire	900
Pièces de 2 lire, de 1 lira, de 50 centesimi et de 20 centesimi	835

MONNAIES BELGES.

Pièces de 5 francs	900
Pièces de 2 francs, de 1 franc et de 50 centimes	835

MONNAIES ESPAGNOLES.

Pièces de 5 pesetas	900
Pièces de 2 pesetas, de 1 peseta et de 1/2 peseta (2 vales)	835

MONNAIES PORTUGAISES.

Pièces de 5 testons, de 2 testons, de 1 teston et de 1/2 teston	916 2/3

MONNAIES SUÉDOISES.

Pièces de 4, 2, 1, 1/2 et 1/10 species	750
Pièces de 1 et 2 couronnes	800[1]
Pièces de 25, 40 et 50 ores	600[1]
Pièces de 10 ores	331[1]

MONNAIES NORWÉGIENNES.

Pièces de 1, 1/2, 1/5 et 1/10 species	875
Pièces de 1 et 2 couronnes	800[1]
Pièces de 25, 40 et 50 ores	600[1]
Pièces de 10 ores	331[1]

MONNAIES RUSSES.

Pièces de 1 rouble, de 1/2 rouble et de 1/4 de rouble	868 1/2
Pièces de 5/10, 1/10 et 1/20 de rouble	750

MONNAIES TURQUES.

Pièces de 20, 10, 5, 2 et 1 paras, pièces de 1/2 para	830

[1] Depuis la nouvelle convention monétaire scandinave (1872-1875).

MONNAIES GRECQUES.

	Argent fin en millièmes.
Pièces de 5 drachmes	900
Pièces de 2 drachmes, de 1 drachme, de 1/2 et de 1/4 de drachme.	835

MONNAIES DANOISES.

Pièces de 2, de 1 et de 1/2 species	875
Pièces de 1/3 de species	687 1/2
Pièces de 1/6 de species	500
Pièces de 1/12 de species	375
Pièces de 1 et de 2 couronnes	800[1]
Pièces de 25, de 40 et de 50 ores	600[1]
Pièces de 10 ores	331[1]

MONNAIES FINLANDAISES (depuis 1877).

Pièces de 1 et de 2 marcs	868,056
Pièces de 25 et de 50 pennias	150

MONNAIES DE L'AMÉRIQUE DU NORD.

Standard dollar et trade dollar (monnaie de commerce)	900
Pièces de 50, 25, 10 et 5 cents	900
Pièces de 3 cents	750

MONNAIES DES INDES ORIENTALES.

Pièces de 1 roupie, de 1/2 roupie, de 1/4 et de 1/8 de roupie	916 2/3

MONNAIES DE PERSE.

Pièces de 1 kéran, de 1 banabat (1/2 kéran) et de 5 schabis (1/4 de kéran)	900

ALLIAGES POUR L'ORFÈVRERIE ET LA BIJOUTERIE.

France :	Vaisselle, argenterie et médailles	950
	Bijouterie	800
	Soudure pour les pièces d'argenterie	670 à 880
Allemagne du Nord		750
Allemagne du Sud, Autriche et Danemark		812 1/2
Suède		828
Angleterre		925

Le tableau suivant, dressé avec beaucoup de soin par *B. Kerl*[2], indique les proportions de plomb et de fondants généralement employées à *Freiberg* et au *Harz supérieur* dans les essais pour argent des minerais et des produits métallurgiques les plus fréquents :

[1] Depuis la nouvelle convention monétaire scandinave (1872-1875.
[2] *Metallurg. Probirkunst.* Leipzig, 1866.

SUBSTANCE ESSAYÉE	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI [1])	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER [2]	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
Abstrichs.	1 — 2	»	»	Fondre pour plomb et scorifier le régule de plomb avec quatre fois son poids de plomb.
Abzugs.	1	»	»	Séparer par tamisage les grenailles métalliques mélangées, fondre pour plomb séparément les parties grossières et les parties fines, scorifier les régules de plomb avec huit fois leur poids de plomb, coupeller et calculer la teneur moyenne.
After (produits pauvres, analogues aux *Flutkabgänge*, provenant du lavage des minerais; voy. page 375, note).	1/2 — 1	8 — 10	10 — 50 et plus.	Suivant que les matières terreuses mélangées sont acides ou basiques, l'after est traité comme le minerai d'argent maigre, acide ou basique; on fait plusieurs essais (jusqu'à 30) et l'on concentre. Ou bien on fond dans un creuset une plus grande quantité de la substance (25 à 30 grammes), et l'on coupelle le régule de plomb obtenu. Les essais au creuset sont plus rapides. On peut avant la fusion effectuer une lévigation.
Alliages contenant de l'*étain.*	»	»	»	Comme le bronze.
Amalgame.	1/2 — 1	6 — 8	»	Introduire la coupelle dans le moufle presque tout à fait froid, élever peu à peu la température pendant 1 heure 1/2 jusqu'au rouge, ajouter

[1] Le *centner d'essai* ou *quintal réduit* = 3 gr. 75 à Freiberg et 5 grammes au Harz supérieur.

[2] Pour trouver la quantité de plomb à ajouter, il suffit de multiplier la quantité de matière prise pour l'essai par les chiffres indiqués dans cette colonne.

SUBSTANCE ESSAYÉS	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI)	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
				six ou huit fois le poids de plomb et coupeller. S'il y a beaucoup de mercure, distiller dans une cornue et coupeller le résidu.
Argent d'amalgamation.	1/2 — 1 gr.	13 — 6	»	»
Argent antimonial.	1/4 »	32	jusqu'à 80	»
Argent d'éclair.	1/2 — 1 »	4 — 5	»	Coupeller directement.
Argent d'extraction.	1/2 — 1 »	5 — 6	»	Coupeller directement.
Argent natif avec d'autres minerais cassants et malléables.	1/2 — 1 »	10 — 15	20 — 25	Dessécher l'échantillon, peser, réduire en poudre et passer à plusieurs reprises sur un tamis fin, jusqu'à ce qui reste sur ce dernier puisse être scorifié en une seule fois. Faire 5 ou 10 scorifications avec la partie fine et calculer la teneur moyenne en argent d'après les résultats fournis par l'essai de la poudre grossière et de la poudre fine.
Argent raffiné.	1/2 — 1 gr.	3 — 4	»	Coupeller directement.
Argent telluré.	1/4 — 1/2	20	»	»
Argentan.	1/2 gr.	20 — 24	jusqu'à 50	»
Bismuth.	»	»	»	Comme le plomb. Le bismuth argentifère (celui du Chili, par exemple) ne donne jamais à la coupellation un bouton brillant; celui-ci ne devient brillant qu'après une nouvelle coupellation avec un peu de plomb.
Bronze.	1/4—1/2 gr.	20 — 24	20 — 25	Scorifier plusieurs fois avec beaucoup de plomb en ajoutant beaucoup de borax ou mieux de la potasse, parce que l'oxyde d'étain absorbé par l'oxyde de plomb produit une scorie difficile-

SUBSTANCE ESSAYÉE	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI)	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
				ment fusible. S'il reste beaucoup d'étain dans le plomb, l'essai se fige facilement, à cause de l'effleurissement de l'oxyde d'étain.
Cadmies, *tuties*.	1/2 — 1	10 — 15	10 — 20	»
Cendres, *lavures* (contenant de l'or et de l'argent).	1	8 — 10	jusqu'à 15	Bocarder une grande quantité de la substance, séparer par tamisage les grains grossiers, dessécher la partie fine (1/2 kilogramme) pour déterminer l'humidité, broyer et tamiser à plusieurs reprises la portion desséchée, enlever à l'aide de l'aimant le fer de la poudre grossière, scorifier celle-ci avec 8 à 10 fois son poids de plomb, scorifier 4 à 10 échantillons de la poudre fine avec 8 à 10 fois leur poids de plomb et 15 p. 100 de borax, parce que les substances terreuses mélangées sont généralement très acides; calculer la teneur en argent d'après les résultats fournis par l'essai de la poudre grossière et de la poudre fine. Afin d'éviter une projection lors de la scorification, il faut préalablement calciner les matières contenant du charbon. Lorsqu'on a affaire à des cendres pauvres, contenant moins de 1/2 p. 100 d'argent et d'or, il est convenable de fondre ces matières (dont on prend alors jusqu'à 50 grammes) dans un creuset et de

SUBSTANCE ESSAYÉE	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI)	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
				soumettre les régules à la coupellation.
Cuivre gris.	1/2	12 — 16	10 — 15	et plus.
Cuivre noir.	1/2	18 — 20	10	»
Cuivre raffiné.	1/2	18 — 20	10	»
Cuivre de ressuage.	1/2	16 — 20	10 — 15	» »
Cuivre en rosettes.	1/2	16 — 20	5 — 10	» »
Fer (fonte, fer ductile, acier).	1	8 — 12	jusqu'à 50	On évapore le fer à sec dans une capsule en porcelaine avec de l'acide azotique, on chauffe fortement et l'on scorifie l'oxyde obtenu avec 8 à 12 fois son poids de plomb et en ajoutant jusqu'à 50 p. 100 de borax, ou bien on chauffe au rouge sous le moufle dans une tute à plomb 3 gr. 75 à 5 gr. de fer avec 1 gr. 90 à 2 gr. 50 de soufre (ou avec 3 gr. 75 à 5 gr. de pyrite de fer exempte d'argent), ou bien on fond 1 gr. 90 à 2 gr. 50 de fer convenablement divisé avec un poids de plomb 8 à 10 fois plus grand, puis on ajoute plusieurs fois du soufre, jusqu'à ce que le fer soit transformé en sulfure, qui se scorifie plus facilement. On peut aussi, en chauffant très fortement et ne prenant pas beaucoup de fer, scorifier celui-ci directement avec du borax sans employer de soufre, seulement l'opération est plus longue.
Fonds de coupelle, plombeux.	1	6 — 8	jusqu'à 25	et plus; ou comme la litharge.
Galène :				
a. Pure.	1	5 — 6	0 — 15	Suivant la teneur en nickel et en cobalt, on scorifie 10 ou 20 fois avec le poids de plomb
b. Pyriteuse.	1	8 — 12	20 — 30	
c. Blendeuse.	1	8 — 12	20 — 30	

SUBSTANCE ESSAYÉE	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI)	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
				à une haute température, on scorifie de nouveau deux régules et on coupelle; si la teneur en nickel est supérieure à 4 p. 100, on fait plusieurs scorifications en ajoutant du plomb à chaque fois.
Laiton.	1/2	20 — 24	jusqu'à 50	Fondre à une haute température, afin de volatiliser autant que possible le zinc, scorifier et ajouter du borax.
Litharges.	8 — 16	»	»	Fondre pour plomb les litharges dans un creuset et coupeller le plomb, ou bien, si le régule est très impur, procéder à une nouvelle scorification avec du plomb.
Loups.	»	»	»	Comme pour le fer.
Mattes d'abzugs.	1	8	»	Voyez *abzugs*.
Matte crue.	1	10 — 12	jusqu'à 100	Fondre à une température aussi élevée que possible, afin qu'il n'y ait pas de grillage, avec 10 à 15 p. 100 de borax et 10 à 12 fois le poids de plomb, ajouter ensuite jusqu'à 100 de borax, parce que la scorie est toujours plus fluide.
Matte crue, zincifère.	1/2 — 1	12 — 15	jusqu'à 100	
Matte de cuivre, contenant :				Séparer par tamisage le cuivre mélangé mécaniquement, essayer pour argent la partie fine, essayer pour cuivre la partie grossière d'après la méthode suédoise et pour argent le résidu.
Jusqu'à 30 p. 100 Cu.	1	10	10 — 15	
De 30 à 40 p. 100 Cu.	1	12	10 — 15	
De 40 à 60 p. 100 Cu.	1/2	12 — 16	10 — 15	
De 60 à 70 p. 100 Cu.	1/2	16	10 — 15	Scorifier deux échantillons, puis les deux régules de plomb ensemble.

SUBSTANCE ESSAYÉE	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI)	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
Matte de plomb :				
a. Riche en plomb.	1	8 — 10	5 — 10	En commençant, ajouter peu de borax, ensuite 12 à 20 p. 100; plus la matière est riche en fer, plus doit être haute la température de la fusion.
b. Riche en fer.	1	9 — 12	15 — 30	
c. Riche en cuivre.	1/2	12 — 16	15 — 30	
d. Contenant du cuivre, du nickel et du cobalt, ce dernier au-dessous de 5 p. 100.	1/2	12 — 20	15 — 30	
Métal des canons.	»	»	»	Comme le bronze.
Minerais d'antimoine.	1/4 gr.	16	jusqu'à 100	
Minerais d'argent maigres :				
a. Acides.	1	8		
b. Basiques.	1	8	jusqu'à 100	Addition ultérieure de borax.
c. Basiques et acides.	1	8	15 — 20	
d. Pyriteux.	1	9 — 10	15 — 20	
e. Très pyriteux.	1/2	10 — 15	10 — 20	
f. Blendeux.	1/2	10 — 15	10 — 20	
g. Cuprifères.	1/2	12 — 15	10 — 20	
Minerais arsenicaux.	1/2 — 1 gr.	jusqu à 16	jusqu'à 50	et plus. Fondre à une très haute température, et, s'il reste une couronne de matière non fondue, l'éliminer en saupoudrant de charbon ou de litharge.
Minerais cuprifères.	1/2	10 — 20	10 — 16	Elever fortement la température vers la fin de la coupellation. Après le refroidissement, les coupelles offrent une couleur plus ou moins vert-noir. Plus il y a de cuivre, plus il faut ajouter de plomb.
Minerais nickelifères et *cobaltifères.*	1/2 — 1	10 — 20	jusqu'à 200	Fusion à une très haute température avec un peu ou pas du tout de borax, et 10 à 20 fois le poids de plomb, suivant la teneur en cobalt, scorifier, repousser la croûte lors-

SUBSTANCE ESSAYÉE	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI)	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
				que le bain métallique ne dégage pas de vapeur et ajouter 100 à 200 p. 100 de borax pour dissoudre la croûte; s'il y a plus de 5 p. 100 de nickel et de cobalt, scorifier à plusieurs reprises le régule de plomb avec du plomb pur.
Minerais stannifères.	1/4 — 1/2	20 — 30	15 — 25	Ajouter du borax ou de la potasse et scorifier plusieurs fois avec du plomb, ajouter de la litharge à la coupellation, si en fondant trop lentement il s'était formé beaucoup d'oxyde d'étain.
Minerais zincifères.	1/2 — 1	10 — 16	15 — 25	et plus. Fondre à une très haute température pour volatiliser le zinc, scorifier, ajouter un petit morceau de charbon, si la scorie n'est pas suffisamment fluide pour réduire et volatiliser le zinc, ne produire l'oxydation du plomb que lorsque la surface du bain métallique est devenue brillante, ajouter du borax, si c'est nécessaire.
Monnaies.	1/2 — 1 gr.	2 — 16	»	Coupeller directement avec une quantité de plomb en rapport avec celle du cuivre.
Plomb pauvre en argent (plomb d'essai, plomb raffiné, plomb pattinsonné).	4 — 8	»	»	Scorifier 100 échantillons et plus de 20 à 40 grammes, concentrer les régules en un seul et coupeller, ou bien coupeller par portions chaque échantillon et mettre ensemble les restes à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'enfin tout se trouve dans une seule coupelle.

SUBSTANCE ESSAYÉE	QUANTITÉ A PRENDRE POUR L'ESSAI (CENTNER D'ESSAI)	QUANTITÉ DE PLOMB A AJOUTER	QUANTITÉ DE BORAX A AJOUTER POUR 100	REMARQUES
Plomb riche en argent (plomb d'œuvre, plomb riche).	1 — 6	»	»	Coupeller directement, ou, si la matière est impure, la scorifier d'abord avec 18 à 30 gr. de plomb granulé.
Pyrite de fer.	»	»	»	Comme les minerais d'argent maigres.
Résidus d'amalgamation de minerais d'argent maigres.	1	6 — 9	jusqu'à 15	Lessiver les résidus avec une solution bouillante de sel marin, jusqu'à ce qu'ils ne recouvrent plus d'un enduit blanc une lame de cuivre polie, scorifier le résidu desséché et coupeller deux régules sur une seule coupelle.
Résidus de l'amalgamation du *cuivre noir* et de l'*extraction de l'argent.*	1/2	16 — 20	5 — 15	
Résidus de l'extraction du cuivre.	1/2	16	5 — 10	
Schistes cuivreux.	1/2 — 1	12 — 15	»	
Scories.	1/2 — 1	8 — 10	15 — 20	Avec des scories pauvres, on procède par concentration; les essais au creuset sont plus rapides.
Speiss de nickel.	»	»	»	Comme speiss de plomb.
Speiss de plomb.	1/2	10 — 20	15 — 25	Suivant la teneur en nickel et en cobalt, on scorifie avec 10 ou 20 fois le poids de plomb à haute température, on scorifie de nouveau deux régules et on coupelle; si la teneur en nickel est supérieure à 4 p. 100, on fait plusieurs scorifications en ajoutant du plomb à chaque fois.
Tombac.	»	»	»	Comme le laiton.
Zinc argentifère.	1/4	16	15 — 20	et plus.

Essais d'argent par voie humide.

Comme dans les essais d'argent par voie sèche les résultats deviennent inexacts à mesure que la richesse de la matière essayée augmente, on préfère se servir de la voie humide lorsqu'on a affaire à des substances riches, comme les alliages contenant du cuivre (monnaies).

I. Dosage de l'argent par précipitation avec une solution de sel marin, d'après Gay-Lussac[1]. — Cette méthode est maintenant employée pour la détermination du titre de toutes les matières d'argent, et elle est basée sur la précipitation à l'état de chlorure de l'argent en solution azotique au moyen du sel marin. On a besoin dans ce but des liqueurs titrées suivantes :

Solution normale de sel marin. — Dans un ballon d'un litre on dissout 5 gr. 4202 de sel gemme cristallisé très pur dans environ un demi-litre à trois quarts de litre d'eau, et, la dissolution effectuée, on étend exactement jusqu'au trait de jauge, on ferme le ballon avec un bouchon à l'émeri et l'on mélange bien. On verse ensuite la dissolution dans un flacon muni d'un bouchon et l'y conserve pour l'usage. 100 centimètres cubes de cette dissolution précipitent exactement 1 gramme d'argent chimiquement pur.

Pour préparer la *solution décime de sel*, on mesure à l'aide d'une pipette 100 centimètres cubes de la solution normale qu'on verse dans un ballon jaugé d'un litre, et l'on remplit celui-ci jusqu'à la marque avec de l'eau distillée ; on mélange bien, et l'on conserve pour l'usage dans un flacon étiqueté et bien bouché ; un centimètre cube de cette liqueur précipite exactement un milligramme d'argent.

Solution décime d'argent. — Pour préparer cette solution, on dissout au bain-marie 1 gramme d'argent chimiquement pur (préparé d'après la méthode de *Stas ;* voyez page 362) dans 5 centimètres cubes d'acide azotique, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs brunes, puis on étend avec de l'eau, on verse dans un ballon d'un litre, que l'on remplit exactement jusqu'à la marque avec de l'eau distillée ; on bouche le ballon, on mélange bien, et l'on conserve dans un flacon étiqueté et bien bouché. Lorsqu'on a

[1] *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide.* Paris, 1832.

ajouté trop de sel marin, cette liqueur sert pour en déterminer la quantité, et 1 centimètre cube correspond à 1 centimètre cube de solution décime de sel.

Toutes les mesures doivent être faites à la température de 15°.

La teneur en argent de l'alliage doit être connue approximativement, parce qu'il faut que dans la quantité d'alliage prise pour l'essai il y ait au moins 1 gramme d'argent pur ; lorsque cette teneur n'est pas connue, on la détermine au moyen d'un essai préliminaire par coupellation ou bien en procédant de la manière suivante : On dissout dans l'acide azotique 1 gramme de l'alliage, et à la solution étendue on ajoute, à l'aide d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, de la solution normale de sel marin, jusqu'à ce que, après avoir agité et laissé reposer, une nouvelle addition de liqueur salée ne produise plus de trouble. Les centimètres cubes employés correspondent à la teneur approximative en argent.

Pratique de l'essai. — Comme on connaît approximativement la teneur en argent de l'alliage, on en pèse sur une balance à essais une quantité juste suffisante pour avoir une prise d'essai contenant un peu plus de 1 gramme d'argent, 1002 à 1003 milligrammes par exemple ; si maintenant l'essai préliminaire a accusé une teneur en argent de 99,4 pour 100, on calcule à l'aide de la proportion suivante quel doit être le poids de la prise d'essai :

$$99{,}4 : 1000 = 1002 : x,$$

d'où

$$x = 1008 \text{ milligr.} = 1^{gr},008.$$

On pèse ensuite 1 gramme d'argent chimiquement pur, et on introduit les deux échantillons pesés dans deux flacons d'environ 200 centimètres cubes de capacité et marqués de chiffres différents gravés sur le verre ; on ajoute ensuite dans chaque flacon 5 centimètres cubes d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2, puis on place les flacons dans un bain-marie ; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azoteux, qu'à la fin on expulse à l'aide d'un soufflet, à la douille duquel on a adapté un tube de verre recourbé, on retire les flacons du bain-marie, on les essuie et on les laisse refroidir. On place ensuite les flacons au-dessous d'une pipette de 100 centimètres cubes préalablement remplie de solution normale de

sel, et on fait couler dans chaque vase 100 centimètres cubes de cette liqueur, qui produit immédiatement dans les liquides un trouble laiteux; on ferme bien les flacons avec leur bouchon à l'émeri mouillé avec de l'eau, et, maintenant les bouchons à l'aide de l'indicateur, on les agite fortement sans s'arrêter, jusqu'à ce que tout le précipité blanc caillebotté se soit rassemblé et que le liquide surnageant soit devenu parfaitement limpide.

Mais, pour les raisons indiquées plus loin, la solution normale est toujours maintenue un peu plus faible, de sorte qu'elle précipite un peu moins de 1 gramme d'argent, et c'est pour cela que dans les deux essais tout l'argent n'est pas précipité; maintenant, en agitant convenablement les flacons, on détache tout le chlorure d'argent resté adhérent aux parois, on débouche les flacons, on pose les bouchons dans un creuset de porcelaine bien propre, et à l'aide d'une pipette contenant un centimètre cube on ajoute dans chaque flacon un centimètre cube de solution normale de sel, en faisant couler le liquide le long des parois intérieures des vases; on place ceux-ci vis-à-vis d'une surface obscure, et l'on observe les flocons blancs laiteux auxquels la solution salée donne naissance en arrivant en contact avec la surface des solutions d'argent pur et de l'alliage. On agite de la même manière que précédemment, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité soit parfaitement limpide, et en répétant ces opérations on ajoute encore par centimètre cube de la solution décime de sel, jusqu'à ce que le dernier centimètre cube ajouté ne produise plus de trouble. On note les centimètres cubes de solution décime salée employés pour chaque essai, mais on ne tient pas compte du dernier centimètre cube, qui n'a pas produit de réaction.

Calcul des résultats de l'essai. — Supposons que pour la solution de l'argent chimiquement pur, par conséquent pour l'*essai de contrôle*, on ait employé en tout pour la précipitation complète du gramme d'argent dissous 1002 centimètres cubes de solution décime de sel marin, c'est-à-dire d'abord 100 centimètres cubes de solution normale, et ensuite deux fois un centimètre cube de solution décime; si maintenant pour l'autre solution provenant de la substance soumise à l'essai on a employé 100 centimètres cubes de solution salée normale et 4 centimètres cubes de solution décime, c'est-à-dire en tout 1004 centimètres cubes de solution décime, on

peut, en effectuant le calcul suivant, trouver la teneur en argent de la matière essayée :

1002 c. c. précipitent : 1000 milligrammes d'argent;

par conséquent,

1004 c. c. en précipitent x,
$x = 1001^{\text{gr}},9$ d'argent.

Si l'on a pris pour l'essai 1008 milligrammes de l'alliage à essayer, ces 1001 gr. 9 d'argent s'y trouvent contenus, et avec la proportion :

$$1008 : 1001{,}9 = 1000 : y,$$

on trouve que :

$y = 993{,}9$ d'argent,

c'est-à-dire que l'argent est au titre de 994 millièmes ou contient 99,4 pour 100 de fin.

Causes d'erreur. — Il y a aussi dans cette méthode certaines causes d'erreur, qui sont d'ailleurs peu importantes et qui, comme on va le montrer, sont facilement neutralisées. D'abord la température à laquelle les essais sont effectués exerce de l'influence sur les résultats : au-dessous de 15°, ceux-ci sont trop faibles ; au-dessus de 15°, ils sont trop élevés; pour détruire cette cause d'erreur, on effectue, en même temps que l'essai proprement dit et tout à fait dans les mêmes conditions, l'essai de contrôle avec de l'argent chimiquement pur ; l'erreur que l'on peut commettre étant alors la même dans les deux expériences, elle reste sans influence sur le résultat. Le chlorure d'argent noircit à la lumière et se décompose, circonstance qui cependant ne mérite pas d'être prise en sérieuse considération lorsqu'on opère rapidement, de sorte que la petite quantité d'acide chlorhydrique qui se forme aux dépens du chlore dégagé par le chlorure d'argent est également sans importance, et, pour empêcher autant que possible cette décomposition, on place les flacons contenant les solutions essayées dans un étui en tôle, dans lequel on les agite, et le chlorure d'argent est ainsi mis à l'abri du contact de la lumière. Mais la plus grande erreur provient de ce que le chlorure d'argent est un peu soluble dans la solution d'azotate de sodium produite par la réaction, solubilité qui augmente avec la

température; c'est pourquoi il faut, autant que possible, opérer à une température ne dépassant pas 15°. Comme d'après cela on emploie pour la précipitation de l'argent un peu plus de sel marin que la quantité exactement équivalente, les résultats sont toujours un peu plus élevés. *Mulder* a trouvé qu'en précipitant 100 milligrammes d'argent par la quantité exactement équivalente de sel marin il reste encore en dissolution un demi-milligramme d'argent, et alors cette solution réagit aussi bien avec la solution décime de sel qu'avec la solution décime d'argent (*point neutre de Mulder*). Mais, comme on effectue l'essai de contrôle en même temps et absolument dans les mêmes conditions, cette erreur devient insensible.

L'action chimique de la solution de sel marin change avec le temps ; par l'évaporation de l'eau, elle devient plus concentrée, et, lorsqu'on ajoute de la solution salée, les réactions se produisent plus rapidement et plus nettement qu'avec la solution décime d'argent, lorsqu'on emploie celle-ci pour déterminer un excès de solution de sel; pour cette raison, on tient plus faible de 1 à 2 milligrammes la solution normale de chlorure de sodium, afin de terminer l'essai avec cette solution, et aussi parce que lors de l'addition de la solution d'argent, le liquide s'éclaircit plus difficilement par l'agitation; il résulte de là qu'on ne doit pas recommander de terminer le titrage avec la solution d'argent ; dans tous les cas, il est préférable, si l'on a dépassé la précipitation de l'argent, de faire un nouvel essai.

Si l'alliage à essayer contient de l'antimoine ou du bismuth, il faut ajouter de l'acide tartrique à la solution azotique, afin de maintenir en dissolution les oxydes de ces métaux; la présence du plomb et du mercure est nuisible, parce que le premier empêche la clarification complète de la solution agitée et le second la précipitation complète de l'argent, et, pour rendre insoluble le chlorure d'argent, il faut ajouter de l'acétate de sodium et de l'acide acétique. Une faible quantité d'or n'est pas nuisible, parce que ce métal n'entre pas en dissolution; lorsque la teneur en or est plus grande, lorsqu'elle est supérieure à 0,166 pour 100 de la teneur en argent, il faut dans la matière à essayer séparer l'or de l'argent, ce qui est une opération assez longue. *Mascazzini*[1] a indiqué la modification sui-

[1] *Chem. Centralblatt*, 1857, p. 300.

vante, lorsqu'on a à essayer un argent contenant de l'antimoine, du plomb, de l'or, de l'étain et du zinc : on fait digérer le métal avec aussi peu que possible d'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges, on fait ensuite bouillir avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que l'or se soit déposé avec une couleur jaune pur et à l'état compacte, on laisse refroidir, on ajoute avec précaution de l'eau distillée, et enfin on précipite, comme à l'ordinaire, avec la solution de sel marin.

Les essais d'argent par la méthode de *Gay-Lussac* peuvent être effectués, comme tout autre essai, avec les appareils de mesure ordinaires; mais dans les hôtels de monnaies et les laboratoires des usines à argent, où l'on fait un grand nombre d'essais et ordinairement plusieurs en même temps, on se sert d'appareils particuliers, dont nous allons indiquer les dispositions.

Appareil de Gay-Lussac. — La solution normale de sel marin est contenue dans un vase en cuivre rouge V (fig. 150), enduit intérieurement d'un verni pour prévenir l'oxydation du métal (ou dans un grand ballon en verre). Ce vase est parfaitement clos, afin d'éviter l'évaporation ; l'air ne peut s'y introduire que par un tube de Mariotte *v*; il est placé sur une tablette assez élevée et porte à sa partie inférieure un tube en cuivre recourbé *cde*, muni d'un robinet *r*. La pipette A, qui contient exactement 1 décilitre ou 100 centimètres cubes jusqu'à son trait de jauge, est unie avec le tube en cuivre *cd* par l'intermédiaire d'un tube de verre *b c*. La pièce métallique qui unit le tube de verre *bc* avec la pipette est munie de deux robinets r' et r'' et d'une vis *s* (fig. 151) ; à l'aide de r' on établit la communication entre le vase V et la pipette, et par r'' on laisse sortir l'air de la pipette quand on l'emplit de solution salée ; la vis *s* règle une petite ouverture destinée à laisser rentrer l'air très lentement dans la pipette, pour qu'elle puisse se vider. La pipette est portée par deux bras horizontaux *m* et P, mobiles autour d'un axe commun *nO*, fixé lui-même au mur à l'aide de la pièce S (fig. 150).

Pour remplir la pipette, on bouche son extrémité *a* avec l'indicateur de la main gauche (fig. 151), puis on ouvre les robinets *r*, r' et r'' ; la solution salée contenue dans le vase V s'écoule alors dans la pipette sous forme d'un mince filet, sans obstruer son tube supérieur, de telle sorte que l'air renfermé dans la pipette peut sortir librement par le robinet r' et par la petite tubulure qui le termine;

lorsque la pipette est remplie un peu au-dessus du trait α (fig. 151) on ferme les robinets *r*, *r'* et *r''*.

On pose alors le flacon contenant la solution d'argent dans le compartiment C d'un chariot I (fig. 150) mobile entre les coulisses MN et M'N'; sur ce chariot se trouve aussi une cuvette D munie d'un tube en fer-blanc terminé à sa partie supérieure par un entonnoir contenant une petite éponge *k* (appelée *mouchoir*). On

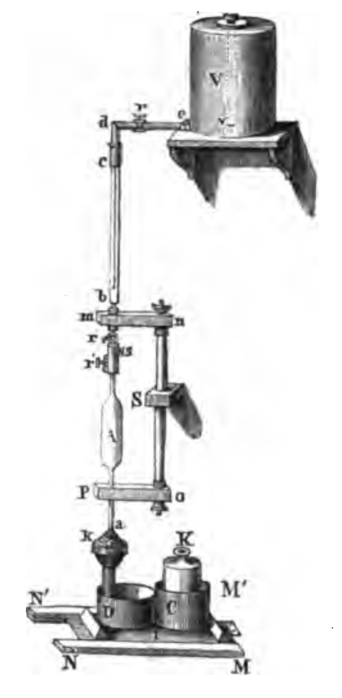



Fig. 150. — Appareil de Gay-Lussac pour les essais d'argent.

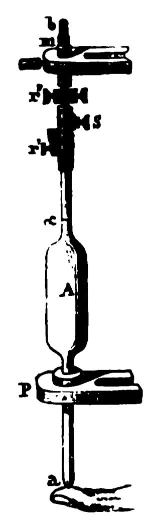


Fig. 151. — Pipette de l'appareil de Gay-Lussac.

pousse le chariot de manière à amener l'éponge *k* en contact avec l'extrémité *a* de la pipette, puis on desserre avec précaution la vis *s*, et on laisse le liquide descendre lentement, en ayant soin d'arrêter l'écoulement, en serrant la vis *s*, lorsque le niveau coïncide avec le trait α. L'éponge absorbe la dernière goutte, qui resterait suspendue à l'extrémité de la pipette. On amène alors le flacon K sous la pipette, et ouvrant le robinet *r'* on laisse celle-ci se vider entièrement. La dernière goutte reste adhérente à la pipette; on la néglige, parce que cette dernière a été

jaugée de façon que le liquide écoulé de plein jet occupe rigoureusement un volume de 100 centimètres cubes. On retire alors le flacon du compartiment C, et on l'agite.

L'appareil de *Gay-Lussac*, tel qu'il vient d'être décrit, présente quelques inconvénients, dont les principaux sont la nécessité de graisser les robinets, afin de les maintenir étanches, et la détérioration fréquente du mastic à l'aide duquel sont fixés les tubes métalliques, d'où l'introduction facile de matières étrangères dans la solution normale de sel marin.

Afin de faire disparaître ces inconvénients, *v. Lill* [1] a modifié cet appareil en remplaçant les robinets métalliques par des robinets à pince analogues à celui de la burette de *Mohr*. La figure 153 représente l'appareil avec ces modifications.

a est le réservoir contenant la solution de sel marin; il est fermé supérieurement par un bouchon en caoutchouc vulcanisé, traversé par un tube descendant presque jusqu'au fond du vase et muni d'une d'une soupape en caoutchouc; dans la tubulure *b* de ce même vase se trouve un deuxième bouchon en caoutchouc dans lequel est fixé le tube de verre *c*. En *d* est un tube en caoutchouc muni d'une vis de pression *e* à l'aide de laquelle on peut interrompre ou établir la communication entre le vase contenant la solution salée et la partie inférieure de l'appareil; ce tube est représenté en section horizontale, avec la vis de pression par la figure 152. Un second tube en caoutchouc *f*, avec robinet à pince *g*, réunit l'extrémité inférieure du tube *h* avec un bout de tube de verre *i*, qui au moyen d'un bouchon s'adapte exactement dans la monture *k* de la pipette. Le robinet à pince *g*, de même que les pinces *l*, destinées à soutenir la pipette, sont mobiles horizontalement, et ils sont supportés par la tige verticale *m*, sur laquelle on peut les fixer au moyen de vis; *n* est le chariot au moyen duquel le flacon contenant la solution d'argent, placé lui-même dans le vase en fer-blanc *o*, et l'éponge ou *mouchoir* *p* sont amenés sous la pipette.

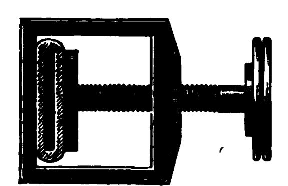


Fig. 152.

Le dispositif, qui permet de laisser échapper l'air lors du remplissage de la pipette ou de le laisser entrer lorsqu'on la vide ou qu'on

[1] *Rittinger's Erfahrungen*, 1860, p. 37.



Fig. 153. — Appareil de Gay-Lussac modifié par v. Lill.

la met au niveau, est représenté par figure 154 : ε est une capsule taraudée, dont le fond est percé d'un trou central; elle est fixée à l'extrémité de la vis δ qui, en s'appliquant sur un petit disque en cuir dont le fond de la capsule est garni, pousse ce disque de façon à le faire saillir par le trou central de la capsule, et la saillie ainsi produite vient s'appliquer sur un petit orifice pratiqué dans la monture de la pipette. La vis à double filet δ se meut dans l'écrou ξ, qui est porté par la pièce coudée η, fixée sur la monture de la pipette.

Pour remplir la pipette on procède comme il suit: A l'aide de l'indicateur gauche, on bouche la pointe de la pipette *q* ; on desserre la vis de pression *e*, ainsi que la vis *r*, pour donner issue à l'air, puis on ouvre la pince *g*, et aussitôt la pipette se remplit un peu au-dessus de la marque, on serre alors les vis *e* et *r*, on ferme la pince *g*, et l'on éloigne le doigt de l'orifice de la pipette. Après avoir poussé *p* sous la pipette, on desserre avec précaution la vis *r*, et, lorsque le niveau de la solution salée correspond exactement avec le trait de jauge, on resserre rapidement la vis *r*. On pousse alors sous la pipette le vase *o*, où se trouve le flacon contenant la solution d'argent, et l'on desserre la vis *r* de façon à faire écouler dans le flacon tout le contenu de la pipette, etc.

Comme, ainsi qu'on l'a dit précédemment, on fait ordinairement un grand nombre d'essais à la fois, on se sert, pour éclaircir les liqueurs additionnées de la solution salée, d'un *agitateur* qui peut offrir différentes dispositions. La figure 155 représente la disposition la plus ancienne ; c'est un panier A, à dix compartiments, qui est suspendu à l'extrémité d un ressort en acier *cd* et dont le fond est attaché à un ressort à boudin *ab* fixé, inférieurement au sol. On place les flacons dans chacun des compartiments, on les bouche, puis on les maintient avec des coins de bois. On saisit alors l'agitateur par le manche *ef*, on le secoue pendant quelques minutes et on agite ainsi vivement les liqueurs, qui s'éclaircissent complètement. Dans une autre forme plus récente d'agitateur, le panier est suspendu librement à un ressort et les flacons sont maintenus en place au moyen d'un couvercle composé de deux parties mobiles autour d'une charnière. L'agitateur de *Mulder* se compose d'une planchette munie au milieu de sa face inférieure d'un petit bloc de bois demi-cylindrique, par lequel elle repose dans un coussinet fixé à une pièce de bois, et sur ce coussinet on peut, à l'aide

de la poignée dont est munie l'une des extrémités de la planchette, imprimer à celle-ci un mouvement d'oscillation ; sur l'autre extré-

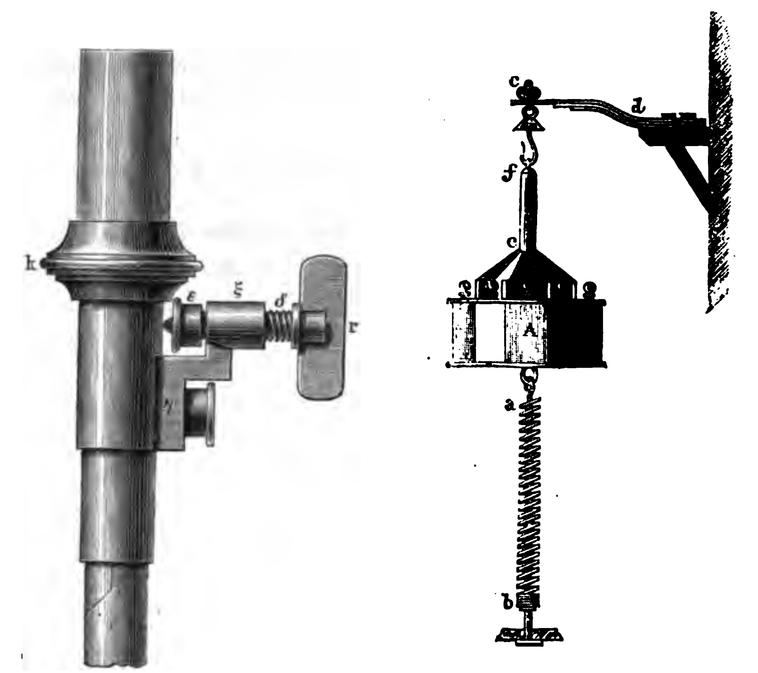


Fig. 154. Fig. 155. — Agitateur.

mité est adaptée la boîte contenant les flacons. Cet agitateur donne de meilleurs résultats que les précédents.

Lorsque le liquide renfermé dans les flacons s'est éclairci, on ajoute dans chacun d'eux le nombre de centimètres cubes de solution décime de sel nécessaire, pour achever la précipitation de l'argent, en procédant comme il a été dit précédemment (page 391) et remettant, après l'addition de chaque centimètre cube, les flacons dans l'appareil agitateur.



Fig. 156. Flacon pour la liqueur décime de sel.

La liqueur décime est contenue dans un flacon (fig. 156) fermé avec un bouchon traversé par un petit tube effilé à son extrémité inférieure; ce tube porte un trait correspondant à une capacité de 1 centimètre cube, et il plonge dans la liqueur. Pour prendre le centimètre cube de solution décime, on applique le doigt sur l'ouverture supérieure du tube, on retire

celui-ci du flacon et on laisse couler lentement le liquide, jusqu'à ce qu'il affleure au trait; on transporte ensuite le tube au-dessus du flacon où se trouve la solution d'argent déjà mélangée avec 100 centimètres cubes de solution normale salée et éclaircie et, retirant le doigt, on laisse le liquide s'écouler librement; on répète la même manœuvre autant de fois qu'il est nécessaire d'ajouter de la solution décime.

Enfin, la figure 157 représente un appareil à l'aide duquel on peut chauffer en même temps au bain-marie tous les flacons, dans lesquels on a introduit les différentes prises d'essais avec de l'acide azotique afin de les dissoudre. C'est une sorte de panier divisé en un nombre de compartiments égal à celui des essais qu'on a l'habitude d'effectuer en même temps, et il suffit de le plonger dans l'eau chaude après y avoir placé les flacons.

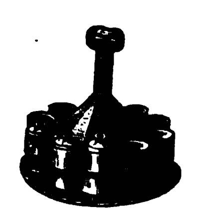


Fig. 157. — Support à compartiments pour faire les dissolutions d'argent.

Sire a imaginé pour les essais d'argent par la méthode de *Gay-Lussac* un appareil à niveau constant, dans lequel une pipette de *Stas* se remplit sans que l'opérateur ait besoin d'exercer une surveillance; cet appareil, qui est représenté par la figure 158, est maintenant fréquemment employé, et il offre les dispositions suivantes : Dans le bouchon du réservoir R contenant la solution normale de sel est adapté le tube à air T, dont l'orifice inférieur se trouve au même niveau que la pointe supérieure de la pipette. Le réservoir est placé sur une tablette que l'on peut élever ou abaisser entre les deux supports *b* à l'aide d'une crémaillère et que l'on peut fixer à la hauteur que l'on désire au moyen de chevilles en fer, *s* est un tube de verre avec thermomètre et robinet *r*, qui relie les deux parties du tuyau en caoutchouc établissant la communication entre le réservoir R et la pipette de *Stas* P. Si l'on ouvre le robinet *r*, le liquide ne monte que jusqu'à l'extrémité supérieure de la pipette, au niveau marqué qui correspond à l'orifice inférieur du tube T; il ne déborde pas, et pour que la pipette ne se remplisse pas trop rapidement, ce qui entraînerait une projection, le tube T ne doit pas avoir plus de 1 millimètre à 1 mil. 5 de diamètre intérieur. Avec cet appareil, on opère rapidement et en toute sûreté; une fois la pipette remplie, on bouche son orifice supérieur avec l'indicateur de la main gauche, et on fait disparaître le ménis-

que qui se trouve sur cet orifice, puis on retire avec précaution le tube de caoutchouc, on pousse le chariot E avec le flacon F sous la pipette, on retire le doigt et on laisse la pipette se vider.

La pipette de *Stas* a été également introduite dans les apppareils de *Gay-Lussac* et de *v. Lill*, décrits précédemment (voy. p. 394 et 396).

Pour éviter les calculs dans les opérations journalières des hôtels de monnaies, *Gay-Lussac* a dressé des tables qui, lorsque l'essai

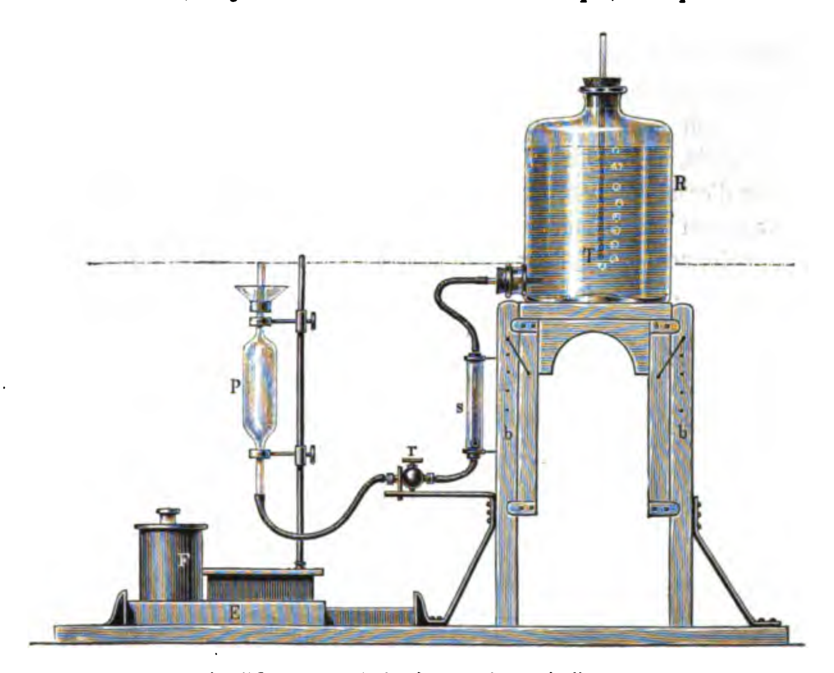


Fig. 158. — Appareil de Sire pour les essais d'argent.

est terminé, donnent immédiatement le titre correspondant au poids de chaque alliage.

L'usage de ces tables, que nous donnons dans les pages suivantes, est très simple : On a trouvé par exemple, en faisant l'essai préliminaire de l'alliage, que le titre approximatif de celui-ci est 947,9, et l'on a par suite pris pour l'essai 1055 milligrammes; après avoir ajouté à la solution azotique de l'alliage 100 centimètres cubes de solution normale salée, il a fallu encore employer pour la précipitation complète de l'argent, par exemple, 4 centimètres cubes de solution décime de sel. Maintenant pour trouver à l'aide de ces données le titre réel de l'alliage, il suffit de cher-

cher dans la colonne 4 de la table intitulée *Sel marin* le chiffre qui correspond au poids de la prise d'essai (première colonne), et l'on trouve, dans le cas que nous avons supposé, 951,7. Si au contraire l'alliage renferme moins d'argent qu'on ne le présumait, et si pour précipiter l'excès des 100 centimètres cubes de solution normale de sel marin il a fallu ajouter 3 centimètres cubes de solution d'azotate d'argent, on cherche dans la colonne 3 de la table intitulée *Azotate d'argent* le chiffre correspondant à la prise d'essai, chiffre qui dans notre exemple est 945. Lorsque, après l'addition des 100 centimètres cubes de solution normale salée, la solution décime de sel et la solution d'azotate d'argent ne donnent pas de précipités, c'est-à-dire, lorsque le poids de l'argent contenu dans la prise d'essai est juste égal à 1000 milligrammes, le titre déterminé par l'essai préliminaire est exact ; c'est ce titre qui est indiqué dans les colonnes 0 des deux tableaux et qui permet de trouver sans calcul le poids de la prise d'essai.

SEL MARIN.

Poids de la prise d'essai en milligr.	TITRES										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1000	1000,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1003	997,0	998,0	999,0	1000,0	»	»	»	»	»	»	»
1005	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0	»	»	»	»	»
1007	993,0	994,0	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0	»	»	»
1009	991,0	992,0	993,0	994,0	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0	»
1010	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0
1011	989,1	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,1	996,0	997,0	998,0	999,0
1015	985,2	986,2	987,2	988,2	989,2	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,1
1020	980,4	981,4	982,4	983,3	984,3	985,3	986,3	987,2	988,2	989,2	990,2
1025	975,6	976,6	977,6	978,5	979,5	980,5	981,5	982,4	983,4	984,4	985,4
1030	970,9	971,8	972,8	973,8	974,8	975,7	976,7	977,7	978,6	979,6	980,6
1035	966,2	967,1	968,1	969,1	970,0	971,0	972,0	972,9	973,9	974,9	975,8
1040	961,5	962,5	963,5	964,4	965,4	966,3	967,3	968,3	969,2	970,2	971,1
1045	956,9	957,9	958,8	959,8	960,8	961,7	962,7	963,6	964,6	965,5	966,5
1050	952,4	953,3	954,3	955,2	956,2	957,1	958,1	959,0	960,0	960,9	961,9
1055	947,9	948,8	949,8	950,7	951,7	952,6	953,5	954,5	955,4	956,4	957,3
1060	943,4	944,3	945,3	946,2	947,2	948,1	949,1	950,0	950,9	951,9	952,8
1065	939,0	939,9	940,8	941,8	942,7	943,7	944,6	945,5	946,5	947,4	948,4
1070	934,6	935,5	936,4	937,4	938,3	939,3	940,2	941,1	942,1	943,0	943,9
1075	930,2	931,2	932,1	933,0	933,9	934,9	935,8	936,7	937,7	938,6	939,5
1080	925,9	926,8	927,8	928,7	929,6	930,6	931,5	932,4	933,3	934,3	935,2
1085	921,7	922,6	923,5	924,4	925,3	926,3	927,2	928,1	929,0	930,0	930,9
1090	917,4	918,3	919,3	920,2	921,1	922,0	922,9	923,8	924,8	925,7	926,6
1095	913,2	914,2	915,1	916,0	917,0	917,8	918,7	919,6	920,5	921,5	922,4
1100	909,1	910,0	910,9	911,8	912,7	913,6	914,5	915,4	916,4	917,3	918,2
1105	905,0	905,9	906,8	907,7	908,6	909,5	910,4	911,3	912,2	913,1	914,0
1110	900,9	901,8	902,7	903,6	904,5	905,4	906,3	907,2	908,1	909,0	909,9
1115	896,9	897,8	898,6	899,5	900,4	901,3	902,2	903,1	904,0	904,9	905,8

Sel marin (*suite*).

Poids de la prise d'essai en milligr.	TITRES										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1120	892,9	893,7	894,6	895,5	896,4	897,3	898,2	899,1	900,0	900,9	901,8
1125	888,9	889,8	890,7	891,6	892,4	893,3	894,2	895,1	896,0	896,9	897,8
1130	885,0	885,8	886,7	887,6	888,5	889,4	890,3	891,1	892,0	892,9	893,8
1135	881,1	881,9	882,8	883,7	884,6	885,5	886,3	887,2	888,1	889,0	889,9
1140	877,2	878,1	878,9	879,8	880,7	881,6	882,5	883,3	884,2	885,1	886,0
1145	873,4	874,2	875,1	876,0	876,9	877,7	878,6	879,5	880,3	881,2	882,1
1150	869,6	870,4	871,3	872,2	873,0	873,9	874,8	875,7	876,5	877,4	878,3
1155	865,8	866,7	867,5	868,4	869,3	870,1	871,0	871,9	872,7	873,6	874,5
1160	862,1	862,9	863,8	864,7	865,5	866,4	867,2	868,1	869,0	869,8	870,7
1165	858,4	859,2	860,1	860,9	861,8	862,7	863,5	864,4	865,2	866,1	866,9
1170	854,7	855,6	856,4	857,3	858,1	859,0	859,8	860,7	861,5	862,4	863,2
1175	851,1	851,9	852,8	853,6	854,5	855,3	856,2	857,0	857,9	858,7	859,6
1180	847,5	848,3	849,2	850,0	850,8	851,7	852,5	853,4	854,2	855,1	855,9
1185	843,9	844,7	845,6	846,4	847,3	848,1	848,9	849,8	850,6	851,5	852,3
1190	840,3	841,2	842,0	842,9	843,7	844,5	845,4	846,2	847,1	847,9	848,7
1195	836,8	837,7	838,5	839,3	840,2	841,0	841,8	842,7	843,5	844,3	845,2
1200	833,3	834,2	835,0	835,8	836,7	837,5	838,3	839,2	840,0	840,8	841,7
1205	829,9	830,7	831,5	832,4	833,2	834,0	834,8	835,7	836,5	837,3	838,2
1210	826,4	827,3	828,1	828,9	829,7	830,6	831,4	832,2	833,1	833,9	834,7
1215	823,0	823,9	824,7	825,5	826,3	827,2	828,0	828,8	829,6	830,4	831,3
1220	819,7	820,5	821,3	822,1	822,9	823,8	824,6	825,4	826,2	827,0	827,9
1225	816,3	817,1	818,0	818,8	819,6	820,4	821,2	822,0	822,9	823,7	824,5
1230	813,0	813,8	814,6	815,4	816,3	817,1	817,9	818,7	819,5	820,3	821,1
1235	809,7	810,5	811,3	812,1	813,0	813,8	814,6	815,4	816,2	817,0	817,8
1240	806,5	807,3	808,1	808,9	809,7	810,5	811,3	812,1	812,9	813,7	814,5
1245	803,2	804,0	804,8	805,6	806,4	807,2	808,0	808,8	809,6	810,4	811,2
1250	800,0	800,8	801,6	802,4	803,2	804,0	804,8	805,6	806,4	807,2	808,0
1255	796,8	797,6	798,4	799,2	800,0	800,8	801,6	802,4	803,2	804,0	804,8

AZOTATE D'ARGENT.

Poids de la prise d'essai en milligr.	TITRES										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1000	1000,0	999,0	998,0	997,0	996,0	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0
1003	997,0	996,0	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0	989,0	988,0	987,0
1005	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0	989,0	988,1	987,1	986,1	985,1
1007	993,0	992,0	991,1	990,1	989,1	988,1	987,1	986,1	985,1	984,1	983,1
1009	991,0	990,0	989,0	988,0	987,0	986,0	985,0	984,0	983,0	982,0	981,0
1010	990,1	989,1	988,1	987,1	986,1	985,1	984,2	983,2	982,2	981,2	980,2
1011	989,1	988,1	987,1	986,2	985,2	984,2	983,2	982,2	981,2	980,2	979,2
1015	985,2	984,2	983,2	982,3	981,3	980,3	979,3	978,3	977,3	976,4	975,4
1020	980,4	979,4	978,4	977,4	976,5	975,5	974,5	973,5	972,5	971,6	970,6
1025	975,6	974,6	973,7	972,7	971,7	970,7	969,8	968,8	967,8	966,8	965,8
1030	970,9	969,9	968,9	968,0	967,0	966,0	965,0	964,1	963,1	962,1	961,2
1035	966,2	965,2	964,2	963,3	962,3	961,3	960,4	959,4	958,4	957,5	956,5
1040	961,5	960,6	959,6	958,6	957,7	956,7	955,8	954,8	953,8	952,9	951,9
1045	956,9	956,0	955,0	954,1	953,1	952,1	951,2	950,2	949,3	948,3	947,4
1050	952,4	951,4	950,5	949,5	948,6	947,6	946,7	945,7	944,8	943,8	942,9
1055	947,9	946,9	946,0	945,0	944,1	943,1	942,2	941,2	940,3	939,3	938,4
1060	943,4	942,4	941,5	940,6	939,6	938,7	937,7	936,8	935,8	934,9	934,0
1065	939,0	938,0	937,1	936,1	935,2	934,3	933,3	932,4	931,4	930,5	929,6
1070	934,6	933,6	932,7	931,8	930,8	929,9	929,0	928,0	927,1	926,2	925,2
1075	930,2	929,3	928,4	927,4	926,5	925,6	924,7	923,7	922,8	921,9	920,9
1080	925,9	925,0	924,1	923,1	922,2	921,3	920,4	919,4	918,5	917,6	916,7
1085	921,7	920,7	919,8	918,9	918,0	917,0	916,1	915,2	914,3	913,4	912,4
1090	917,4	916,5	915,6	914,7	913,8	912,8	911,9	911,0	910,1	909,2	908,3
1095	913,2	912,3	911,4	910,5	909,6	908,7	907,8	906,8	905,9	905,0	904,1
1100	909,1	908,2	907,3	906,4	905,4	904,5	903,6	902,7	901,8	900,9	900,0
1105	905,0	904,1	903,2	902,3	901,4	900,4	899,5	898,6	897,7	896,8	895,9
1110	900,9	900,0	899,1	898,2	897,3	896,4	895,5	894,6	893,7	892,8	891,9
1115	896,9	896,0	895,1	894,2	893,3	892,4	891,5	890,6	889,7	888,8	887,9

Azotate d'argent (*suite*).

Poids de la prise d'essai en milligr.	TITRES										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1120	892,9	892,0	891,1	890.2	889,3	888,4	887,5	886,6	885,7	884,8	883,9
1125	888,9	888,0	887,1	886.2	885,3	884,4	883.6	882,7	881,8	880.0	880,0
1130	885,0	884,1	883,2	882,3	881,4	880,5	879,6	878,8	877,9	877,0	876,1
1135	881,1	880,2	879,3	878,4	877,5	876,7	875,8	874,9	874,0	873,1	872,3
1140	877,2	876,3	875,4	874,6	873,7	872,8	871,9	871,0	870,2	869,3	868.4
1145	873,4	872,5	871,6	870,7	869,9	869,0	868,1	867,2	866,4	865.5	864.6
1150	869,6	868,7	867,8	867,0	866,1	865,2	864,3	863,5	862,6	861,7	860.9
1155	865,8	864.9	864,1	863,2	862.3	861,5	860,6	859,7	858,9	858,0	857.1
1160	862,1	861,2	860,3	859,5	858,6	857,8	856,9	856,0	855,2	854,3	853,4
1165	858,4	857,5	856,6	855,8	854,9	854,1	853,2	852,4	851,5	850,6	849,8
1170	854,7	853,8	853,0	852,1	851,3	850,4	849,6	848,7	847,9	847,0	846,1
1175	851,1	850,2	849,4	848.5	847,7	846,8	846,0	845,1	844,3	843,4	842,5
1180	847,5	846,6	845.8	844.9	844,1	843,2	842.4	841,5	840,7	839,8	839,0
1185	843,9	843,0	842,2	841,3	840,5	839,7	838,8	838,0	837,1	836,3	835,4
1190	840,3	839,5	838,7	837,8	837,0	836,1	835,3	834,5	833,6	832,8	831,9
1195	836,8	836,0	835,1	834,3	833,5	832,6	831,8	831,0	830,1	829,3	828,4
1200	833,3	832,5	831,7	830,8	830,0	829,2	828,3	827,5	826,7	825,8	823,0
1205	829,9	829,0	828,2	827,4	826,6	825,7	824,9	824,1	823,2	822,4	821.6
1210	826,4	825,6	824,8	824,0	823,1	822,3	821,5	820,7	819,8	819,0	818.2
1215	823,0	822,2	821,4	820,6	819,7	818,9	818,1	817,3	816,5	815,6	814,8
1220	819,7	818,8	818,0	817,2	816,4	815,0	814,7	813,9	813,1	812,3	811,5
1225	816,3	815,5	814,7	813,9	813,1	812,2	811,4	810,6	809,8	809.0	808,2
1230	813,0	812,2	811,4	810.6	809,8	808,9	808,1	807,3	806,5	805,7	804,9
1235	809,7	808,9	808,1	807,3	806,5	805,7	804,9	804,0	803,2	802,4	801,6
1240	806,5	805,6	804,8	804,0	803,2	802,4	801,6	800,8	800.0	799,2	798,4
1245	803,2	802,4	801,6	800.8	800,0	799,2	798,4	787,6	796,8	796,0	795,2
1250	800,0	799,2	798,4	797,6	796,8	796,0	795,2	794,4	793,6	792,8	792,0
1255	796,8	796,0	795,2	794,6	793,6	792,8	792,0	791,2	790,4	789,6	788.8

II. Dosage de l'argent par le sulfocyanure d'ammonium. — Cette méthode, indiquée par *Vollhard*[1], est basée sur la décomposition du sulfocyanure de fer rouge sang par les sels d'argent, réaction dans laquelle il se forme du sulfocyanure d'argent blanc, qui, comme le chlorure d'argent, se sépare sous forme d'un précipité floconneux caséiforme et est également insoluble dans les acides étendus. Si donc on titre une solution acide d'argent avec une solution de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium, et si comme indicateur l'on a ajouté préalablement à la solution d'argent du sulfate de peroxyde de fer, il se produit au moment de l'addition de chaque goutte de sulfocyanure alcalin une coloration rouge sang, qui disparaît par l'agitation, et un trouble laiteux apparaît dans la solution essayée par suite de la séparation de sulfocyanure d'argent, ce qui a lieu jusqu'à ce que tout l'argent soit transformé en sulfocyanure; après quoi la solution prend une couleur rouge persistante si l'on ajoute encore du sulfocyanure alcalin. Il convient de choisir comme indicateur le sulfate de peroxyde de fer, parce que ce sel n'est pas lui-même fortement coloré, et par suite sa couleur ne nuit aucunement aux phénomènes de la réaction; du reste, on ne peut pas employer le perchlorure de fer, parce que l'argent serait précipité sous forme de chlorure.

Le mercure et le palladium sont les seuls métaux qui rendent cette méthode inapplicable; le premier peut cependant être facilement éliminé par chauffage au rouge de l'argent. Mais il est absolument nécessaire d'employer pour la dissolution un acide azotique exempt d'acide azoteux; la solution à essayer doit par conséquent en être débarrassée avant l'addition de la solution de sulfocyanure alcalin. En outre, il faut, avant le titrage, laisser refroidir la solution, parce que l'acide azotique décompose aussi, mais seulement à chaud, l'acide sulfocyanhydrique, comme le fait à froid l'acide azoteux. Comme au contact de la lumière l'acide azotique éprouve une décomposition partielle en donnant naissance à de l'acide azoteux (même dans des liquides étendus), il est bon de faire bouillir une certaine quantité de l'acide azotique destiné aux essais d'argent et de la conserver dans une armoire à l'abri de la lumière.

Le cobalt et le nickel donnent lieu à des changements de coloration particuliers, qui sont cependant faciles à reconnaître et se distinguent nettement de la réaction de l'argent.

[1] *Bulletin de la Société chimique*, t. XXII, p. 64, 1871.

Préparation et fixation du titre de la solution de sulfocyanure d'ammonium. — On dissout environ 8 grammes de sulfocyanure d'ammonium dans 1 litre d'eau ; on détermine le titre avec une solution d'argent de richesse connue, et dans ce but on dissout 10 grammes d'argent pur dans l'acide azotique, puis on étend à 1 litre ; chaque centimètre cube de cette solution correspond à 0 gr. 01 d'argent. A l'aide d'une pipette on en mesure dans un ballon 10 centimètres cubes, on étend à 150 ou 200 centimètres cubes et l'on ajoute environ 5 centimètres cubes de solution de sulfate de peroxyde de fer. Avec une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, on verse maintenant, en agitant, le sulfocyanure d'ammonium, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité ait pris une coloration rouge faible persistante. On répète cette expérience afin de s'assurer de l'exactitude du résultat, et ensuite on étend la solution de sulfocyanure d'ammonium de façon que 1 centimètre cube corresponde exactement à 0 gr. 01 d'argent. Si, pour précipiter l'argent contenu dans les 10 centimètres cubes de solution argentique (c'est-à-dire 0 gr. 1 d'argent), on a employé, par exemple, 8 c. c. 7 du réactif, on étend 870 centimètres cubes de celui-ci à 1 litre; ce volume de réactif précipitera alors 10 grammes d'argent, de sorte que chaque centimètre cube correspond 0 gr. 01 d'argent et chaque dixième de centimètre cube à 0 gr. 001. Il est indispensable de répéter cette expérience et de vérifier le titre en effectuant un calcul comme pour la méthode indiquée page 111.

Pratique de l'essai. — On pèse 2 grammes de l'alliage à essayer, on les dissout dans l'acide azotique et on laisse digérer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azoteux ; on étend alors la solution à 1/4 de litre, on en mesure 25 centimètres cubes dans un grand ballon, et l'on procède ensuite comme il a été indiqué pour la fixation du titre. La présence du cuivre dans une certaine limite est sans influence ; le dosage est encore exact avec une teneur en cuivre de 70 pour 100 ; mais, avec des alliages ne contenant que 20 pour 100 et moins d'argent, l'apparition de la coloration rougeâtre est difficile à saisir. C'est pourquoi *Vollhard* recommande, lorsqu'on a affaire à des quantités d'argent aussi faibles, de modifier le procédé de la manière suivante : On ajoute, sans s'occuper de la réaction finale, une quantité de sulfocyanure d'ammonium suffisante pour que le liquide se colore en rouge intense et que tout l'argent soit

précipité ; on laisse déposer, on aspire avec une pipette le liquide surnageant le précipité de sulfocyanure d'argent, puis on arrose ce dernier avec de l'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe ; le sulfocyanure d'argent est alors décomposé avec effervescence et dégagement d'acide cyanhydrique et à la fin d'acide sulfureux ; il se réunit en grumeaux et devient noir, et, si maintenant on ajoute un peu d'acide azotique, le précipité se dissout rapidement. On chauffe encore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges et que le liquide soit devenu incolore, on laisse refroidir, on ajoute de la solution de peroxyde de fer et l'on titre ; la réaction finale est maintenant facile à reconnaître, parce que le cuivre a été en majeure partie éliminé, et l'on obtient des résultats exacts.

Cette méthode est déjà en usage dans plusieurs usines (Harz inférieur), ainsi que dans des hôtels de monnaies pour la détermination de la teneur en argent de l'argent raffiné, de l'argent en lingots, des alliages monétaires, etc.

Titrage avec le sulfocyanure d'ammonium d'après la méthode de Gay-Lussac. — Le dosage de l'argent à l'aide de cette méthode peut être effectué exactement de la même manière que le titrage avec la solution de sel marin. Dans ce but, on fixe le titre de la solution de sulfocyanure d'ammonium de façon que 100 centimètres cubes de celle-ci précipitent exactement 1 gramme d'argent sans colorer sensiblement la solution d'argent mélangée avec du sulfate de peroxyde de fer, et sans que le liquide surnageant le précipité paraisse troublé ; le liquide doit au contraire être parfaitement clair. La solution du réactif dont il vient d'être question est la *solution normale ;* pour préparer la *solution décime*, on mesure à l'aide d'une pipette 100 centimètres cubes de la solution normale dans un ballon d'un litre, on remplit celui-ci jusqu'au trait et l'on mélange bien.

Pour l'essai préliminaire, le mieux est d'effectuer un titrage avec la solution de sulfocyanure d'ammonium suivant la manière indiquée plus haut ; on peut aussi opérer par coupellation ; dans le premier cas, on ajoute avec une burette de la solution de sulfocyanure jusqu'à ce que le liquide offre une coloration rouge parfaitement nette, et pour trouver le poids de la prise d'essai on se sert des tables de *Gay-Lussac*, qui servent aussi pour trouver la teneur en argent fin, parce que le titre de la solution de sulfocyanure de potassium correspond exactement à celui de la solution de sel marin.

On dissout l'alliage dans un flacon d'environ un demi-litre de ca-

pacité, on étend et l'on mélange avec 5 centimètres cubes de solution de peroxyde de fer ; à l'aide d'une pipette, on fait ensuite couler 100 centimètres cubes de solution normale de sulfocyanure d'ammonium, on agite, et maintenant, au moyen d'une pipette divisée en demi-centimètres cubes, on ajoute de la solution décime de sulfocyanure d'ammonium, jusqu'à ce que le liquide ait pris, après agitation, une coloration brunâtre clair très faible, mais persistante (si le liquide se décolore au bout de quelques instants, c'est que la solution de sulfocyanure d'ammonium contient du chlore). Le calcul de la teneur en argent fin est effectué exactement comme il a été indiqué pour l'essai d'après la méthode de *Gay-Lussac*.

Ce procédé est un peu plus exact, parce qu'en général on mesure plus exactement avec les pipettes qu'avec les burettes, et la solution décime permet de reconnaître des différences, qui ne sont pas sensibles lorsqu'on titre avec la solution normale. *Vollhard* a trouvé que, en titrant avec la liqueur décime jusqu'à ce que le liquide soit incolore ou faiblement coloré il faut encore ajouter, avec 300 à 400 centimètres cubes de liquide 0 c. c. 2 de solution décime de sulfocyanure, ce qui naturellement ne peut pas être observé avec la solution normale ; mais la quantité d'argent correspondante n'offre aucune importance sur le dosage lui-même, et par suite elle n'a pas d'influence sur l'exactitude des résultats obtenus par cette méthode.

La teneur en cuivre peut s'élever jusqu'à 70 pour 100 sans que cela nuise à l'observation de la réaction finale, et avec des quantités de cuivre plus grandes il faut procéder comme il a été indiqué précédemment ou bien ajouter à la prise d'essai assez d'argent pur pour que la quantité du cuivre dans l'échantillon soumis à l'essai soit réduite à 70 pour 100. Lorsqu'on dissout le sulfocyanure d'argent dans l'acide sulfurique, on obtient des résultats un peu trop élevés, parce que la réaction finale est rendue moins sensible par la présence de l'acide sulfurique ; on obtient des résultats tout à fait exacts si avant le titrage on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryum, mais alors le procédé perd de sa simplicité.

La présence d'une quantité minime de chlore dans la solution de sulfocyanure d'ammonium n'offre pas d'inconvénient, mais il n'en est pas de même, si le chlore est en grande quantité ; le *sulfocyanure d'ammonium* est préparé avec des matières qui sont tout à fait ou presque exemptes de chlore, et il est par suite toujours plus pur

que le ***sulfocyanure de potassium***. En dissolvant le premier sel dans l'eau bouillante et le laissant cristalliser on peut le dépouiller facilement de tous les chlorures qu'il renferme.

Frésénius [1] a proposé de modifier ce procédé de la manière suivante, afin de le rendre directement applicable à l'essai des *alliages d'argent pauvres;* cette modification est basée sur la décomposition des ferrocyanures métalliques par le nitrate d'argent, et l'on procède comme il suit : A la solution d'azotate d'argent on ajoute d'une solution de ferrocyanure de potassium, dont la valeur chimique est connue, une quantité insuffisante pour précipiter tout l'argent, puis on titre avec de l'acide chlorhydrique titré. Aussitôt que l'argent qui se trouvait en dissolution est précipité, la première goutte d'acide chlorhydrique décompose le ferrocyanure d'argent, et il se forme du ferrocyanure de potassium, qu'il est facile de reconnaître à sa couleur brune sur le chlorure d'argent blanc. Mais il faut toujours, avant chaque nouvelle addition d'acide chlorhydrique, agiter avec soin et attendre un peu afin de donner au précipité le temps de se déposer, parce que la coloration brune produite par le ferrocyanure de cuivre ne serait pas facile à distinguer dans un liquide trouble.

Dosage de l'argent dans la galène par la méthode de Vollhard, d'après C. Balling [2]. — Le dosage de l'argent dans la galène, qui jusqu'ici était effectué exclusivement par coupellation, peut être fait exactement par titrage direct au moyen du sulfocyanure d'ammonium. *C. Balling* procède dans ce but de la manière suivante : On réduit la galène en poudre très fine et, suivant sa teneur en argent, on en mélange intimement 2 à 5 grammes dans un mortier en porcelaine avec trois ou quatre fois leur poids d'un flux composé de parties égales de carbonate de sodium et de salpêtre, on introduit le mélange dans un creuset de porcelaine, on couvre celui-ci et l'on chauffe sur une lampe jusqu'à ce que toute la masse soit fondue, puis on brasse bien celle-ci avec une baguette de verre. On laisse refroidir et l'on met le creuset dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau, on laisse la masse fondue se ramollir, puis on la fait tomber dans la capsule, on chauffe celle-ci et l'on filtre la solution aqueuse. A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber dans la même capsule de porcelaine le résidu bien lavé sur le filtre, on ajoute un

[1] *Zeitschrift f. analytische Chemie*, t. XIII, p. 175.
[2] *Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie*, 1879, p. 166.

peu d'acide azotique étendu et l'on évapore à siccité; on reprend le résidu sec par de l'eau acidulée avec de l'acide azotique, on chauffe, on filtre dans un ballon, on lave bien à l'eau bouillante, on laisse refroidir le liquide filtré dans le ballon, on ajoute du sulfate de peroxyde de fer et l'on titre. On emploie comme liqueur titrée une solution décime de sulfocyanure d'ammonium, que l'on prépare en dissolvant 0 gr. 70 à 0 gr. 75 de sulfocyanure dans 1 litre d'eau et dont établit le titre avec une solution d'argent de richesse connue, de façon que 1 centimètre cube corresponde exactement à 1 centimètre cube de la solution d'argent; on obtient cette dernière liqueur en dissolvant 1 gramme d'argent chimiquement pur dans de l'acide azotique et étendant à 1 litre, de telle sorte que 1 centimètre cnbe contienne 1 milligramme d'argent.

Pisani[1] a également indiqué une méthode de dosage de l'argent qui repose sur les faits suivants : Si dans une dissolution neutre et très étendue d'azotate d'argent on verse une dissolution d'iodure d'amidon, il se forme de l'iodure d'argent et de l'hypoiodite d'argent, et l'on reconnaît que tout l'argent est précipité lorsque le liquide prend une coloration bleue persistante. Les sels de plomb et de cuivre sont seuls sans action; la méthode n'est également applicable qu'aux alliages très purs, parce que la solution bleue du cuivre empêche de reconnaître la réaction finale. Cependant, d'après *Frésénius*, elle convient pour le dosage de très petites quantités d'argent, dans le cas de l'absence des sels de mercure, de protoxyde d'étain et d'oxyde d'antimoine, des arsénites, des sels de protoxyde de fer et de manganèse, ainsi que du chlorure d'or.

Essai de l'argent.

DOSAGE DU CUIVRE DANS LES MONNAIES D'ARGENT. — Dans un gobelet de verre couvert avec un verre de montre on fait digérer jusqu'à dissolution complète dans de l'acide azotique (poids spécifique 1,2) 1 ou 2 grammes de l'alliage, on étend la dissolution, et en agitant on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout l'argent soit précipité. On laisse déposer à une douce chaleur, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité soit devenu limpide, et l'on filtre. On mélange le liquide contenant le cuivre avec

[1] Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition française, p. 260.

du carbonate de sodium en ne lui laissant qu'une réaction acide faible ; on ajoute le sel alcalin en cristaux et par petites portions ; on couvre le vase, puis on chauffe sur la lampe, et l'on ajoute une solution de potasse caustique jusqu'à réaction alcaline bien évidente, on chauffe jusqu'à ce que le liquide commence à entrer en ébullition, on laisse un peu refroidir et l'on filtre sans séparer le bioxyde de cuivre, qu'on lave à l'eau bouillante, qu'on dessèche et qu'on pèse après calcination (*Rammelsberg*).

Il faut avoir soin d'essayer le liquide filtré par l'hydrogène sulfuré pour s'assurer s'il renferme encore du cuivre, et, s'il en est ainsi, on laisse déposer, puis on filtre sur un petit filtre, on lave, on dessèche et on calcine, et l'on ajoute le poids de ce bioxyde de cuivre à la quantité trouvée précédemment.

En soumettant à la coupellation une quantité pesée de l'alliage, la perte de poids fait aussi connaître la proportion de cuivre absorbée avec le plomb par la coupelle ; cependant cette méthode est moins exacte.

Distinction de l'argent véritable d'avec les alliages qui ressemblent a l'argent. — D'après *Runge*, on fait un mélange composé de huit parties d'eau, de une partie d'acide sulfurique anglais et de trois quarts de partie de bichromate de potassium ; on plonge dans ce liquide l'alliage à essayer ; si celui-ci devient rouge, on a affaire à de l'argent, et il est d'autant plus riche en argent que la coloration est plus intense.

Rössler recommande le procédé suivant : Sur une pierre de touche on frotte fortement l'alliage à essayer, de manière à obtenir un trait large de 2 millimètres et demi environ, puis on fait disparaître celui-ci en l'humectant avec un peu d'acide azotique, et à l'aide d'une baguette de verre on fait goutter un peu d'acide chlorhydrique sur la partie humide. Si alors il se produit un précipité caillebotté, ou si seulement la surface du liquide se recouvre d'une pellicule ayant un reflet huileux, ce qui arrive lorsque le métal n'est recouvert que d'une couche d'argent très mince, ou bien lorsque l'alliage est pauvre, on est certain qu'il existe de l'argent dans la matière essayée. Les réactions sont très sensibles.

La *teneur en argent* des *alliages nobles* [1] suivants peut aussi être

[1] Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, 2e édit. franç., p. 474.

déterminée par l'une des méthodes par voie humide décrites précédemment :

Soudure d'argent, ferme.

	Argent.	Cuivre.	Zinc.
N° 1......	57,1	28,6	14,3
N° 2......	66,7	23,3	10,0
N° 3......	66,3	25,7	8,0
N° 4......	50,0	33,4	16,6

Soudure d'argent, molle.

	Argent.	Cuivre.	Zinc.	Etain.
N° 1......	68,8	23,0	8,2	»
N° 2......	67,1	22,4	10,5	»
N° 3......	48,3	32,3	16,1	3,3

Alliages de Ruolz comme succédanés de l'argent.

	Argent.	Cuivre.	Nickel.
N° 1......	28,2	44,5	27,3
N° 2......	25,8	40,8	33,4
N° 3......	20,0	50,0	30,0

Alliages d'Abel pour filigrane et plaqué.

	Argent.	Cuivre.	Cadmium.
N° 1......	980	15	5
N° 2......	950	15	35
N° 3......	900	18	82
N° 4......	800	20	180
N° 5......	666	»	334
N° 6......	666	25	309
N° 7......	666	50	284
N° 8......	500	50	450

W. Elliot et *H. Storer* ont indiqué un procédé pour doser de petites quantités de plomb dans l'argent [1].

[1] Frésénius, *Zeitschrift f. analytische Chemie*, t. I, p. 389.

OR

L'or se rencontre dans la nature généralement à l'état natif et toujours avec de l'argent, mais fréquemment en si petites quantités que l'on est obligé d'effectuer plusieurs essais pour obtenir une quantité d'or susceptible d'être pesée.

Comme l'or ne se trouve jamais seul, l'essai donne toujours, suivant la teneur en or, soit un *argent aurifère*, soit un *or argentifère*, et ces deux métaux doivent ensuite être séparés l'un de l'autre par voie humide ; la séparation ne pouvant être effectuée que par cette voie, la voie sèche seule est rarement suffisante pour la détermination de la teneur en or. L'essai lui-même est tout aussi exact que les essais d'argent.

Minerais d'or.

1° *Or natif*, il se rencontre ordinairement dans du quartz ou dans du sable.

2° *Sylvanite, or graphique, tellure auro-argentifère* ($4AuTe^2 + 3AgTe^2$), avec 25 à 30 pour 100 d'or.

3° *Nagyagite, tellure plombo-aurifère*, avec 8 à 9 pour 100 d'or.

4° *Pyrite de fer, pyrite cuivreuse* et *pyrite arsenicale aurifères*, ne contenant que peu d'or.

On a en outre à essayer :

a. Des *produits d'usines* : cendres ou lavures, scories, cadmies, amalgames, argent aurifère, etc.

b. Des *monnaies* ou d'autres *alliages* produits industriellement.

Au chalumeau, l'or fond en un globule brillant ; l'or contenant

toujours de l'argent, on obtient avec le sel de phosphore une perle devenant opalescente par le refroidissement. Les minerais tellurés, chauffés dans le tube fermé, donnent des sublimés d'acide tellureux; sur le charbon ils fondent en un globule gris foncé et donnent un enduit blanc, qui disparaît au feu de réduction en colorant la flamme en vert bleu. Après addition de carbonate de sodium, on obtient, suivant la teneur en or, un globule plus ou moins coloré en jaune et malléable. Les amalgames, chauffés dans le tube fermé, donnent un sublimé de mercure métallique; l'alliage d'or et d'argent qui reste est spongieux, jaune d'or clair; fondu avec du borax, il donne un globule brillant.

Essais d'or par voie sèche.

Les essais d'or se font par coupellation comme les essais d'argent, et le plomb d'œuvre à coupeller est obtenu par scorification, ou par fusion au creuset; les substances riches en or, contenant plus de 1/2 pour 100 d'or et d'argent, sont scorifiées; celles qui sont pauvres sont fondues dans des creusets, ou bien on procède par concentration en scorifiant un nombre d'échantillons d'autant plus grand que la substance est plus pauvre.

La scorification et la coupellation sont effectuées comme il a été indiqué pour les essais d'argent; seulement, comme l'or est plus difficilement fusible, il faut vers la fin de la coupellation tenir la température plus élevée; malgré cette haute température, la perte d'or résultant de l'absorption par la coupelle et de la volatilisation est peu importante (*Aidarow*, *Makins*).

Lorsqu'on opère par concentration, il faut en général scorifier un nombre d'échantillons suffisant pour obtenir finalement un bouton d'alliage d'or et d'argent du poids de 0 gr. 05 à 0 gr. 10. On en sépare ensuite l'or par voie humide; il est extrêmement rare que l'on obtienne un bouton d'or exempt d'argent, et dans ce cas l'essai est terminé avec la coupellation.

Quand on procède par fusion au creuset, des cendres et des autres déchets, dans lesquels l'or est disséminé très inégalement, on prend pour l'essai 50 grammes, et jusqu'à 500 grammes des minerais, qui, s'ils sont pyriteux, doivent être préalablement grillés; on fond avec du plomb exempt d'or et des dissolvants ou avec de la litharge, de

la poudre de charbon et des dissolvants, et l'on coupelle le régule obtenu.

Les quartz aurifères sont ordinairement essayés d'après la méthode suivante, due à *Rivot :* 100 grammes des minerais pulvérisés et bien mélangés sont mêlés intimement avec :

Borax desséché	100 grammes
Carbonate de sodium	100 »
Litharge pure	200 »

On introduit le mélange dans un creuset et on le chauffe dans un fourneau à vent jusqu'à fusion tranquille, ce qui exige environ une demi-heure; il faut éviter de chauffer trop fortement, parce qu'autrement il en résulterait des pertes d'or ou d'argent.

Pendant ce temps, on mélange intimement :

Litharge pure	60 grammes
Charbon de bois en poudre tamisée	2 »

On divise ce mélange en quatre parties égales ou charges, et l'on enveloppe chaque partie dans un morceau de papier de soie aussi petit que possible. Lorsque le contenu du creuset est en fusion tranquille, on y introduit une des charges et on le couvre aussitôt; au bout de deux minutes environ, lorsque la matière est de nouveau tranquille, on ajoute la seconde charge, et ainsi de suite jusqu'à la dernière. Une fois la dernière charge ajoutée, on donne un coup de feu pendant environ cinq minutes, on retire le creuset du fourneau, on le frappe cinq ou six fois par terre, afin de bien rassembler le culot, et on le laisse refroidir; quand il est froid, on le casse et on nettoie bien le culot en le martelant. Ce dernier pèse 45 grammes environ, et il ne reste plus qu'à le soumettre à la coupellation. Cette méthode donne de bons résultats.

Lorsque le minerai est riche, on peut en prendre moins de 100 grammes pour l'essai; mais il ne faut jamais en prendre plus de 100 grammes, même s'il est très pauvre. Si le minerai ne contient pas assez de silice, il faut en ajouter, afin d'éviter la perforation du creuset; dans ce cas, la silice ajoutée compte comme minerai et exige par suite un poids égal de borax et carbonate de soude, et double de litharge.

Lorsqu'on a affaire à des minerais pyriteux, il faut les griller avant la fusion. Le grillage doit être fait à la température la plus basse possible, au moins pendant la première heure; la masse est

remuée avec une baguette de fer, et, lorsqu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, on arrête le grillage. Avec les minerais riches, on peut opérer l'oxydation du soufre, de l'arsenic, etc., au moyen de l'azotate de potassium. On opère alors comme il suit : on commence par fondre 1 gramme du minerai avec 100 grammes de litharge, puis on pèse le culot de plomb obtenu ; cela fait, on ajoute à la quantité de minerai prise pour l'essai un poids d'azotate de potassium égal au poids de la prise d'essai multiplié par le quart du poids du culot de plomb obtenu précédemment, puis on mélange les fondants et on procède comme plus haut; la prise d'essai ne doit pas dépasser 15 à 20 grammes, et il faut employer des creusets assez grands, à cause du boursouflement considérable qui se produit.

Des minerais tellurés, on ne fond que 5 à 10 grammes avec 3 parties d'azotate de potassium, 2 parties de carbonate de sodium et 10 parties de litharge; on ajoute ensuite le mélange de litharge et de charbon [1].

Plattner [2] prenait pour l'essai 500 grammes des pyrites pauvres en or; il les grillait et mélangeait le produit du grillage avec 500 grammes de plomb exempt d'or, 125 grammes de verre et 125 grammes de flux noir ; il fondait ensuite pendant deux heures dans un creuset de Hesse placé dans un fourneau à vent; le plomb d'œuvre obtenu, ainsi que les particules de matte, qui souvent se séparaient en même temps, étaient concentrés dans des scorificatoires, et enfin le régule était coupellé.

A *Schemnitz*, pour essayer la poudre des minerais grillés préparée pour l'extraction de l'or par le chlore, on en prend 20 grammes que l'on mélange avec 100 grammes d'un flux composé de 28 parties de carbonate de potassium, 24 parties de litharge, une partie et demie de colophane et un quart de partie de poussier de charbon.

Essais par voie sèche et voie humide combinées.

L'opération préliminaire consiste en la préparation de l'alliage d'or et d'argent par coupellation; dans la plupart des cas, on aura affaire à un alliage ne contenant que de l'or et de l'argent; cependant, si l'alliage se compose de cuivre et d'or, ou d'or, d'argent et

[1] Rivot, *Docimasie*, t. IV, p. 986.
[2] *Traité des procédés métallurgiques de grillage.*

de cuivre, on le coupelle d'abord avec du plomb, afin d'éliminer le cuivre. Les alliages monétaires et les objets d'orfèvrerie contiennent de grandes quantités de cuivre; la présence du cuivre est sans influence sur la séparation de l'or, lorsqu'il y a en même temps de l'argent; mais, en l'absence de ce dernier, l'or retient toujours du cuivre.

La séparation de l'or d'avec l'argent, opération qui est désignée sous le nom de *départ*, se fait ordinairement au moyen de l'acide azotique; mais, pour que cette séparation soit complète, il faut qu'il y ait un certain rapport entre les quantités de l'or et de l'argent contenus dans l'alliage. D'après *Chaudet* et *Kandelhardt*, on se trouve dans les conditions les plus favorables lorsque l'alliage contient 2 parties 1/2 d'argent pour 1 partie d'or; il reste alors peu d'argent avec l'or, tandis que pour *Pettenkofer* 1 partie 3/4 d'argent pour 1 d'or sont suffisantes, si l'on fait bouillir pendant assez longtemps avec un acide convenablement concentré. Il est donc nécessaire de connaître la teneur approximative de l'alliage en or, teneur que l'on détermine à l'aide de la *pierre de touche* ou de l'*inquartation*; cette dernière méthode, étant la plus exacte, doit être préférée.

Essai préliminaire. — L'or est très rapidement décoloré par l'argent; 2 pour 100 d'argent communiquent à l'or une couleur jaune laiton et 50 pour 100 une couleur jaune si claire qu'on ne peut trouver de différence que par comparaison avec de l'argent pur poli, mais avec 60 pour 100 d'argent la décoloration est complète; on juge approximativement la teneur en or d'après la couleur du bouton de retour; on pèse, suivant le résultat obtenu, une quantité d'argent égale à une à trois fois le poids du bouton, on enveloppe celui-ci avec l'argent pesé dans un petit cornet de feuille de plomb, et l'on coupelle le tout. Maintenant on aplatit le nouveau bouton de retour, on le fait bouillir dans un ballon avec de l'acide azotique jusqu'à disparition des vapeurs rouges, on décante la solution d'argent, on ajoute de l'eau bouillante, on décante celle-ci une fois le lavage effectué, on remplit ensuite le ballon avec de l'eau froide et l'on calcine l'or dans un creuset, en procédant comme il sera dit plus loin. On se base, pour effectuer l'essai proprement dit, sur le résultat ainsi obtenu, qui toujours se rapproche de la véritable teneur en or.

Les monnaies d'or, ainsi que les bijoux et les objets d'orfèvrerie, ne se composent que d'or et de cuivre, et l'argent qui s'y trouve accidentellement provient uniquement de ce que l'or employé pour la fabrication de l'alliage contenait de l'argent; abstraction faite de

cette circonstance, la teneur en or, le titre, correspond toujours aux prescriptions légales.

Mais le titre de ces alliages est connu, et alors un essai préliminaire est inutile.

TITRE DES MONNAIES, DES BIJOUX, DES USTENSILES ET DES SOUDURES D'OR.

	Or en millièmes.
Monnaies d'or *françaises*, pièces de 5, 10, 20, 50 et 100 francs....	900
Monnaies d'or *belges*, pièces de 10 et 20 francs..................	900
Souverains d'or d'*Autriche*....................................	916,66
Frédérics d'or de *Prusse*, de 1764 à 1821......................	906,25
Frédérics d'or de *Prusse*, depuis 1821, et Augustes d'or de *Saxe*..	902,77
Pièces de 10 et 5 florins de *Bade*..............................	902,77
Florins d'or de *Bavière*, de 1803................................	777,77
Nouvelles couronnes d'or de 1857.	900
Pièces *allemandes* de 5, 10 et 20 marks.........................	900
Ducats de *Hongrie*...	989,58
Ducats de *Hongrie*, de 1765 à 1806..............................	886,11
Ducats de *Hollande* et ducats de *Hambourg*......................	937,50
Ducats d'or de *Bade* et la plupart des monnaies d'or de *Bavière*..	937,50
Suède, Norwège et *Danemark*, pièces de 10 et 20 couronnes [1].....	900
Monnaies *anglaises*..	916,66
Monnaies *russes*, 1/2 impériale ou 5 roubles et 3 roubles.........	916,66
Speciesducats de *Russie*, de 1700 à 1718.........................	968,75
Ducats de Saint-André de *Russie*, de 1718 à 1797.................	781,25
Ducats impériaux de *Russie*, de 1797............................	968,11
Pièces de 10 et 20 marcs de *Finlande* (depuis 1877)..............	900
Monnaies d'or *américaines*.....................................	900
Pièces de 1/4 de toman, de 1/2 et de 1 toman de *Perse*..........	900

Bijoux et ustensiles d'or.

France et Belgique, n° 1......................................	920
» n° 2	840
» n° 3..	750
Angleterre...	917
Prusse, n° 1...	333
» n° 2...	583
» n° 3...	750
Autriche, n° 1...	326
» n° 2...	546
» n° 3...	767
Or pour petits ouvrages..	275

Soudures d'or [2] pour ouvrages à un titre élevé.

Cuivre.	Argent.	Or.
24,2	27,3	48,5
33,4	16,6	50,0
37,5	18,75	43,75
26,1	25,0	38,9
27,1	16,7	56,2
27,2	31,8	40,9
29,2	33,3	37,5

[1] Depuis la nouvelle convention monétaire scandinave (1872-1875).
[2] Bolley, *Manuel de recherches chimiques*, 2e édition française, p. 475.

Soudures d'or pour ouvrages de moindre valeur.

Cuivre.	Argent.	Or.
67,7	»	33,3
»	67,7	33,3
33,3	37,5	29,2
31,3	50	18,7

Soudures difficilement fusibles pour ouvrages qui doivent être émaillés.

Cuivre.	Argent.	Or.
25	7	68
25	15	60

Pratique de l'essai. — Si l'on a à essayer un minerai, de la cendre d'or ou une matière analogue, on ne prend pour l'essai proprement dit que les boutons de retour sans défaut et de même poids, et en nombre suffisant pour obtenir une quantité d'or que l'on puisse peser facilement; c'est pourquoi il faut ordinairement faire (avec les substances pauvres en or) vingt scorifications,nombre que l'on ne dépasse que rarement, et la quantité à peser pour chacune de ces opérations (le poids d'essai) dépend de la teneur de la substance en métaux nobles; lorsqu'il s'agit d'essayer un alliage, on en pèse exactement une quantité qui ne doit pas dépasser 500 milligrammes, et dans les essais d'or il faut toujours effectuer les pesées par substitution et naturellement essayer deux échantillons différents.

On place ces échantillons avec précaution dans un petit cornet de plomb en feuilles qu'on laisse ouvert, on pèse pour chaque échantillon la quantité d'argent exempt d'or calculée d'après l'essai préliminaire, on introduit cet argent dans chacun des cornets et l'on ferme ceux-ci. Il est bon de ne pas dépasser les limites indiquées précédemment relativement à la quantité d'argent à ajouter, quantité qui doit être telle que l'alliage renferme 1 partie d'or pour 2 parties 1/2 d'argent, parce qu'alors on obtient l'or sous forme compacte et cohérente, tandis que si l'on dépasse ces proportions, c'est-à-dire si l'argent est en quantité trop grande, l'or se sépare sous forme pulvérulente, et il faut procéder avec les plus grandes précautions lorsqu'il s'agit de l'introduire dans le creuset où il doit être calciné; mais, lorsque l'alliage contient d'avance une proportion d'argent supérieure à celle qui vient d'être indiquée, on obtient inévitablement de l'or pulvérulent; en pareil cas, on n'ajoute pas d'argent, et la coupellation subséquente avec du plomb devient

inutile, à moins qu'elle ne soit nécessitée par la présence du cuivre.

Les deux cornets de plomb contenant les essais sont maintenant mis dans deux coupelles placées l'une à côté de l'autre au milieu du moufle et contenant un peu de plomb fondu; on ferme l'ouverture du moufle avec un charbon ardent, et, une fois les essais fondus, on coupelle d'abord à une basse température que l'on élève ensuite graduellement, et à la fin, lorsque les boutons ont donné l'éclair, on approche lentement les coupelles de l'ouverture du moufle et on ne les retire que lorsqu'elles sont suffisamment froides, afin que les boutons ne rochent pas et restent malléables. Les pertes d'or à la coupellation augmentent avec la teneur en cuivre de l'alliage.

A l'aide de la pince, on retire des coupelles les boutons ainsi obtenus, on nettoie bien leur face inférieure et on les aplatit un peu en les battant avec un marteau poli sur une plaque d'acier également polie, puis, les ayant placés sur une coupelle, on les introduit dans le moufle afin de les cuire, on les retire de ce dernier et on les aplatit de nouveau, en continuant ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu un disque mince, qui ne doit pas présenter de fissures sur les bords. Lorsqu'on fait plusieurs essais en même temps, il faut avoir soin de marquer, à l'aide d'un poinçon, chaque disque, que l'on enroule ensuite en spirale autour d'un gros fil de fer, en laissant la marque visible; après quoi on recuit encore une fois, afin de brûler la matière grasse que les doigts ont pu laisser.



Fig. 159. — Matras d'essayeur.

Il n'y a plus maintenant qu'à soumettre les *cornets* ainsi obtenus à l'opération du *départ*, c'est-à-dire à en séparer l'or de l'argent; on se sert pour cela d'un matras d'essayeur (fig. 159), dans lequel on fait bouillir les cornets (un pour l'essai et l'autre pour le contre-essai) trois fois successivement avec de l'acide azotique pur exempt de chlore, d'acide sulfurique et d'acide azoteux, en ajoutant à chaque fois une quantité d'acide suffisante pour que le liquide s'élève au-dessus de la moitié de la partie renflée du matras. Le premier traitement est effectué avec de l'acide à 1,2 de densité; on emploie pour les deux suivants de l'acide à 1,3, et l'on chauffe toujours, jusqu'à ce que les vapeurs rouges de l'acide azoteux soient complètement expulsées du matras, vapeurs qui souvent ne se montrent qu'en très petite quantité à la troisième opération; à chaque

fois on fait bouillir pendant dix minutes au moins, ce qui est surtout nécessaire lorsqu'on a affaire à des alliages riches en or, qui retiennent toujours opiniâtrément les dernières portions d'argent. Lorsqu'on ne fait qu'un ou deux essais, on peut chauffer les matras sur la lampe à alcool en les tenant à l'aide d'une pince; mais, lorsqu'on en fait un plus grand nombre, on se sert d'un dispositif spécial chauffé avec du charbon. Sous l'influence de ces traitements répétés, l'or, d'abord de couleur foncée, devient de plus en plus clair et prend finalement une coloration brun jaune. A chaque traitement par l'acide azotique, la solution d'argent est versée dans un verre, et après le dernier l'or est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, et enfin on remplit complètement le matras avec de l'eau froide, on place un petit creuset à recuire sur le col du matras, que l'on renverse avec beaucoup de précaution, et le cornet d'or descend doucement dans le creuset. On remonte alors lentement et avec précaution, afin de ne rien perdre par projection, le matras le long de la paroi interne du creuset, et on le fait glisser sur le bord de celui-ci, de façon à l'amener au-dessus d'un vase placé à côté, dans lequel on laisse couler l'eau du matras. On décante ensuite avec les plus grandes précautions la majeure partie de l'eau contenue dans le creuset, on absorbe le reste avec du papier à filtrer, puis on place le creuset devant l'ouverture du moufle, on l'y laisse sécher, on le pousse peu à peu jusqu'au fond du moufle, où on le laisse quelques instants afin de recuire l'or. Enfin, on retire le creuset du moufle et l'on détermine le poids du cornet (*cornet de retour*) à un demi-milligramme près; le métal ainsi obtenu est jaune pur, mais il n'acquiert tout son éclat que par frottement avec le brunissoir. Les résultats fournis par l'essai et le contre-essai ne doivent pas différer de plus de 1 millième.

Le départ par l'acide sulfurique concentré est moins convenable, parce que celui-ci laisse avec l'or de petites quantités de plomb et de platine et que pendant l'ébullition il produit de violents soubresauts; en outre, le sulfate d'argent étant difficilement soluble dans l'eau, il est nécessaire de soumettre le cornet à une deuxième ébullition avec de l'acide faiblement étendu, avant que l'on puisse le laver avec de l'eau. Mais le métal ainsi séparé offre aussitôt qu'il a été recuit la couleur jaune d'or et il est plus pauvre en argent, si dans l'alliage la proportion de l'or à l'argent est comme 1 : 2 ou 3.

La séparation de l'or par dissolution de celui-ci dans l'eau régale est d'autant plus inexacte que l'alliage est plus riche en argent.

Lorsqu'on essaie des alliages d'argent tenant or, dont le traitement par l'acide azotique fournit de l'*or à l'état pulvérulent*, le dépôt de l'or dans le creuset à recuire exige beaucoup de temps; aussi laisse-t-on le matras renversé dans le creuset pendant environ dix minutes, et, lorsqu'on fait en même temps plusieurs essais, on place les matras avec le creuset sur un support particulier dans un ordre déterminé.

Dans ce cas, il faut, pour retirer le ballon du creuset, procéder avec les plus grandes précautions, afin de ne pas remuer l'or déposé au fond du vase, ce qui pourrait occasionner des pertes; après la dessiccation du creuset, il faut chauffer très fortement, pour que la poudre d'or se prenne en masse et puisse être retirée du creuset en un seul morceau cohérent, forme sous laquelle on le pèse.

Lorsqu'on n'emploie pas des acides plus forts que ceux de la concentration indiquée précédemment, l'or se sépare toujours complètement de la solution d'argent, et le liquide surnageant le dépôt est limpide. Mais il est encore une autre circonstance qui mérite d'attirer l'attention et qui offre surtout de l'importance quand l'or se sépare à l'état pulvérulent : je veux parler des soubresauts qui se produisent dans le liquide en ébullition, lesquels peuvent facilement entraîner une perte de poudre d'or; dans l'essai au cornet, une pareille perte est moins à craindre, mais il est bon dans ce cas d'éviter aussi les soubresauts; on empêche ceux-ci de se produire en mettant dans le matras un petit fragment de charbon ou mieux un grain de poivre carbonisé; l'ébullition du liquide a lieu alors tranquillement.

Méthode suivie dans les usines de la Basse Hongrie pour les essais d'or. — Les minerais de la Basse Hongrie contiennent de l'or et de l'argent; quelques-uns renferment aussi du plomb; on y trouve rarement et peu de cuivre, et peu d'antimoine; les métaux sont en majeure partie combinés au soufre, une faible partie seulement est unie à l'antimoine et à l'arsenic. La gangue qui accompagne le minerai se compose de quartz, de spath calcaire, d'argile; elle renferme aussi quelquefois du carbonate de manganèse, de l'arragonite, du gypse et du spath pesant.

La teneur des minerais est représentée par les chiffres suivants :

	Kil.		Kil.
56 kilogr. de minerai d'argent ou de schlich contiennent, argent	0,001	à	1,500
56 kilogr. de minerai de plomb contiennent, argent	0,005	à	0,100
56 kilogr. de minerai de plomb contiennent, plomb	5,600	à	39,200
56 kilogr. de minerai de cuivre contiennent, cuivre	0,140	à	8,400
1 kilogr. d'argent contient, or	0,005	à	0,250

La proportion dans laquelle l'or se trouve par rapport à l'argent est en moyenne 5 : 100, et elle ne s'élève qu'exceptionnellement à 20 : 100. L'or se trouve disséminé dans le minerai à un état de division extrême, et sa quantité augmente avec la teneur en argent; cependant les minerais les plus pauvres en argent sont les plus riches en or.

La teneur en or n'est pas déterminée sur chaque lot de minerai apporté isolément à l'usine, mais sur la totalité de la livraison provenant d'une seule et même exploitation; on prend pour les essais sur chaque groupe de matière une quantité de minerai pulvérisé qui varie avec le poids sec des livraisons,et l'on conserve ces échantillons dans des vases en tôle. La quantité de poudre à peser pour l'essai lui-même dépend de la teneur en argent du minerai; en général, on fait en sorte que le poids de l'argent aurifère résultant de la coupellation s'élève à 0 gr. 5 environ et que le poids de l'or fourni par le départ soit de 0 gr. 05, et on ne s'éloigne de ces indications que lorsqu'on a affaire à des minerais très pauvres ou à des minerais très riches en or.

La quantité de poudre de minerai pesée pour l'essai est grillée sur une plaque d'argile placée sur des charbons ardents; le grillage dure de deux à six heures, et vers la fin on le rend réducteur en ajoutant de la poudre de charbon. Le minerai grillé est, après refroidissement, chargé dans une tute avec un mélange de 1680 grammes de litharge rouge de Villach, 1120 grammes de carbonate de potassium sec, 140 grammes de résine ordinaire et 17 gr. 50 de charbon dur pulvérisé; on met d'abord dans la tute une pleine cuiller de ce mélange, puis par-dessus une égale quantité de la poudre du minerai; on mêle bien le tout dans le vase, on ajoute encore par-dessus une pleine cuiller des fondants mélangés et l'on couvre avec du sel marin. On chauffe dans le moufle les

tutes ainsi chargées; la fusion achevée, on coupelle en partie les régules de plomb, puis on enveloppe dans une feuille de plomb le bouton encore impur provenant du même échantillon et on les coupelle ensemble. On pèse le bouton d'argent aurifère, on l'aplatit et l'on opère la séparation de l'or d'avec l'argent par une seule ébullition avec de l'acide azotique du poids spécifique de 1,19; la solution doit être complète, et il ne doit plus se dégager de vapeurs brunes du matras. L'or pulvérulent est lavé à l'eau bouillante dans le matras, puis mis dans le creuset à recuire; il est ensuite calciné et pesé. Les résultats de cet essai diffèrent en moyenne de 0,001 pour 100.

Dosage de l'or dans les cendres contenant de l'iridium. — Si les substances à essayer renferment en même temps que l'or de l'iridium (et de l'argent), l'iridium se retrouve après la coupellation avec l'or et l'argent, et après la séparation de ces métaux par l'acide azotique il ne se trouve plus qu'avec l'or, qui alors est gris par places et ne présente pas l'éclat de l'or pur.

Pour séparer les deux métaux par voie humide, on emploie l'eau régale, qui dissout l'or, mais laisse l'iridium. Pour effectuer cette séparation par voie sèche, *d'Hennin* [1] indique le procédé suivant : On fond :

Or contenant de l'iridium	12 gr. 1/2

avec :

Arséniate de sodium	3 »
Flux noir	18 »
Flux ordinaire	20 »

Ce dernier doit se composer d'un mélange de borax, de crème de tartre, de charbon et de litharge, dont les proportions ne sont pas indiquées [2].

Les cendres perdent tout leur iridium, qui se rassemble au-dessus du régule de plomb en formant un speiss avec le fer et l'arsenic, et il peut être facilement séparé du régule de plomb contenant tout l'argent et tout l'or; ce régule donne maintenant un bouton ne renfermant que de l'argent aurifère. L'iridium pourrait être tout aussi facilement séparé par coupellation du fer et de l'arsenic.

[1] *Dingler's Journal*, t. CXXXVII, p. 443.

[2] *B. Kerl*, dans son *Art de l'essayeur* (1866, p. 264), fait connaître sous le nom de *flux de Paris* le mélange suivant : 20 parties de sel marin, 20 parties de carbonate de sodium, 20 parties de carbonate de potassium, 25 parties de litharge, 10 parties de crème de tartre et 10 parties de poudre de verre.

On peut également employer dans le même but le mélange suivant, qui est tout aussi efficace que le précédent :

Cendres d'or	12 gr. 1/2
Flux noir	15 »
Craie	14 »
Arséniate de sodium	2 gr. 1/2 à 3 gr.
Flux ordinaire	20 »

Dosage de l'or et de l'argent dans un même échantillon d'alliage [1]. — *Lindeman* propose dans ce but le procédé suivant : On pèse exactement environ 10 grammes d'argent d'éclair granulé tenant or, on les met dans un matras d'essayeur d'un quart de litre de capacité, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,2, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout le métal soit dissous et qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges, puis on étend avec de l'eau distillée, on laisse déposer l'or, on décante avec précaution la solution d'argent limpide dans un ballon d'un litre ; on fait encore bouillir l'or resté dans le matras, d'abord avec un peu d'acide azotique et ensuite avec de l'eau; l'on décante, et l'on répète ce traitement jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction de l'argent. On verse également ces liquides dans le ballon d'un litre, puis on remplit celui-ci jusqu'au trait de jauge, et dans une quantité mesurée de cette solution on dose l'argent avec une solution titrée de sulfocyanure de potassium; cela fait, on remplit complètement d'eau le matras contenant l'or, on place un petit creuset de porcelaine sur le col du matras, on renverse le tout au-dessus d'une grande capsule en porcelaine et on laisse l'or descendre dans le creuset. On remonte alors avec précaution le matras le long de la paroi interne du creuset et on le fait glisser sur le bord de celui-ci de façon à l'amener au-dessus d'un vase placé à côté, dans lequel s'écoule l'eau du matras; on décante l'eau du creuset, on dessèche l'or dans ce vase, puis on le recuit et on en détermine le poids à 0 gr. 0002 près.

Exactitude des résultats des essais d'or et influence des métaux étrangers. — Les résultats fournis par les essais d'or sont ordinairement *un peu trop élevés*, ce qui tient à ce que l'or retient une petite quantité d'argent et à la présence simultanée du platine ou d'autres métaux du polyxène; il y a par suite une légère *surcharge*.

[1] *Berg- und Hüttenmännische Zeitung*, 1876, p. 333 ; *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. XVI, p. 361.

D'après *Kandelhart*, l'erreur due à la première cause est compensée, si l'on suit exactement les indications données pour le départ, par la perte résultant de l'absorption par la coupelle, et cette perte augmente avec la teneur en cuivre de l'alliage; sous ce rapport, le platine et les métaux qui l'accompagnent exercent une influence plus grande. Mais, suivant *Rössler* [1], cette compensation ne se produit pas dans toutes les circonstances et avec toutes les teneurs en or; les différences sont dues à ce que les essais ne sont pas coupellés exactement de la même manière par tous les essayeurs, et en outre il n'est pas possible, en présence de la composition si variable des alliages, que dans tous les essais l'argent retenu par l'or et la perte en or se compensent. Lorsqu'il y a dans l'alliage 1 partie d'or pour 2 parties 1/2 d'argent, la quantité d'argent retenue ne s'élève jamais à moins de 3/4 de millième ou à 1 millième, et si l'ébullition n'est pas effectuée exactement comme le prescrit *Kandelhart*, et comme il a été indiqué précédemment, la surcharge est de 1 millième 1/2 à 2 millièmes 1/2, ce que *Rössler* a constaté en effectuant des essais commerciaux de différentes monnaies allemandes et américaines; mais, si l'on ne fait bouillir qu'une seule fois l'argent aurifère avec de l'acide à 30° (= un poids spécifique de 1,3), l'argent retenu par l'or s'élève à 5 millièmes. La perte en or à la coupellation dépend :

1° De la quantité du plomb employé, et elle augmente avec la quantité du plomb;

2° De la grosseur du bouton d'or : les gros boutons perdent moins que les petits;

3° De la proportion de l'argent à l'or. Plus il y a d'argent, moins on perd d'or à la coupellation. Avec une quantité d'argent supérieure à 2 1/2, l'argent retenu par l'or commence à augmenter, et, lorsque la proportion de l'argent est beaucoup plus grande, la surcharge dépasse presque le poids de l'or. Si la quantité de plomb employée est quatre ou cinq fois plus grande que celle de l'alliage, on perd à la coupellation 1 à 3 millièmes d'or pur, et il résulte des recherches de *Rössler* que, les conditions étant d'ailleurs les mêmes, les matières d'or peu riches deviennent plus pauvres lorsqu'on est obligé de les coupeller avec beaucoup de plomb, et avec ces matières la perte en or dépasse la surcharge due à l'argent.

[1] *Dingler's Journal*, t. CCVI, p. 185.

Dans la coupellation, il se volatilise de l'or avec d'autres métaux, et une petite quantité est aussi absorbée par la substance de la coupelle; toutefois la perte due à ces deux causes est bien moindre que pour l'argent, et, comme elle augmente avec la quantité du plomb ajouté, c'est avec les alliages d'or et de cuivre ou d'or, d'argent et de cuivre, qu'elle est la plus considérable, parce que, pour éliminer le cuivre, qui offre plus d'affinité pour l'or, il faut prendre pour la coupellation une quantité de plomb deux fois plus grande qu'avec les alliages d'or et d'argent. Pour éliminer le cuivre des alliages d'or et de cuivre, il faut ajouter une quantité d'argent égale à trois fois le poids de l'or, parce que le cuivre ne peut pas être séparé complètement lorsqu'on ne le coupelle qu'avec du plomb.

Pour les alliages, la prise d'essai est de 500 milligrammes, et, lorsqu'il n'y a pas de cuivre, on coupelle avec les quantités suivantes de plomb :

Titre de l'or en karats.	Or contenu dans 1 gr. de l'alliage.	Quantité de plomb à ajouter.
23 1/2 à 22	980 à 920 milligr.	6 gr.
22 » 21	920 » 875 »	8 »
21 » 18	875 » 750 »	10 »
18 » 14	750 » 600 »	12 »
14 » 8	600 » 350 »	14 »
8 » 0	350 » 0 »	16 »

De l'or tout à fait fin on coupelle 1/2 gramme avec 4 grammes de plomb.

Lorsque la coupellation est faite à une trop haute température, lorsque les coupelles sont défectueuses, et lorsqu'on emploie de l'acide azotique impur (contenant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azoteux), on obtient un résultat trop faible; mais avec un peu d'habitude, et en opérant avec toutes les précautions nécessaires, on peut se mettre à l'abri de ces causes d'erreur.

Il est important, lors du recuit dans le creuset, de toujours chauffer assez fortement, aussi bien le cornet que l'or pulvérulent, pour obtenir un métal dense, parce que l'or poreux attire l'humidité pendant qu'on le pèse, et alors on a un résultat trop élevé.

Pour déterminer la quantité d'argent retenue ou la surcharge, on fait quelquefois des *essais de contrôle*, pour lesquels on emploie de l'or chimiquement pur. On mélange l'or avec du cuivre ou de l'argent, ou avec les deux métaux, en prenant de ceux-ci une quantité exactement égale à celle qui se trouve dans l'alliage soumis à l'essai,

et l'on coupelle avec la même proportion de plomb; l'excès de poids de l'or obtenu fait connaître la surcharge que l'on retranche du résultat fourni par l'essai de l'alliage. Ces expériences de contrôle ne sont cependant effectuées que de temps en temps, afin de s'assurer si les matières employées pour l'essai (le plomb et l'argent ajoutés) offrent une composition à peu près uniforme.

Le *palladium* n'est pas du tout nuisible, si, avant de coupeller et d'opérer le départ par l'acide azotique, on mélange l'or contenant ce métal avec trois fois son poids d'argent; le palladium se dissout alors entièrement dans l'acide azotique, et la solution est jaunâtre. De petites quantités de *platine* ne sont pas non plus nuisibles parce que, avec beaucoup d'argent, il peut également être séparé par l'acide azotique, mais sans qu'il se produise une solution colorée; avec plus de 1 pour 100 de platine, les boutons coupellés d'argent aurifère présentent une surface rugueuse et cristalline; ils sont plats et colorés en grisâtre; alors les cornets fournis par le départ ne sont pas d'un jaune pur, mais gris jaune et, d'après *Pettenkofer*, ils retiennent plus d'argent que l'or exempt de platine. Pour éliminer de grandes quantités de platine, il faut coupeller l'or avec trois fois son poids d'argent et un peu de plomb, puis traiter par l'acide azotique, et répéter ces opérations jusqu'à ce qu'il en résulte un or exempt de platine, ce que l'on reconnaît à la concordance des deux dernières pesées que l'on recuit. Dans ces inquartations, la quantité de l'argent ajouté ne doit jamais dépasser le triple du poids de l'or, parce qu'autrement, l'alliage se divise en particules si fines, qu'on est obligé de les rassembler sur un filtre. Avec de très grandes quantités de platine, qui empêcheraient complètement l'attaque du cornet par l'acide azotique, il faut cependant augmenter proportionnellement la quantité de l'argent. Pour séparer de l'or le *rhodium* et l'*iridium*, dont la présence se manifeste par des taches noires à la surface des boutons d'argent aurifère et des cornets d'or et que fréquemment on ne peut reconnaître qu'à l'aide de la loupe, on dissout dans l'eau régale l'or fourni par le départ, on étend, on filtre pour séparer l'iridium non dissous, et dans le liquide filtré on précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer; on laisse déposer, on filtre de nouveau, on dessèche le filtre avec son contenu, on incinère le filtre et enfin on coupelle l'or avec une quantité convenable de plomb.

Tookey abrège les essais d'or (les essais au cornet), en procédant

de la manière suivante : Il place l'argent aurifère dans des tubes en platine, rétrécis par en bas et fermés en ce point par un petit tamis de même métal; ces tubes, en forme d'entonnoir, sont suspendus à une plaque de porcelaine munie d'ouvertures qui, ainsi que que les tubes, sont numérotées. Les tubes chargés de l'alliage sont tous plongés en même temps dans un vase où se trouve de l'acide azotique de la concentration nécessaire, que l'on y porte à l'ébullition, etc. De même, les boutons d'argent aurifère, fournis par la coupellation, ne sont pas brossés, parce que cela exige trop de temps; mais ils sont placés dans des cavités numérotées d'une lame de platine, où ils sont maintenus à l'aide de petits crochets; la lame est ensuite plongée dans de l'acide chlorhydrique pur, où on la laisse jusqu'à ce que toute la cendre d'os adhérant à la face inférieure des boutons se soit dissoute; après, on lave ceux-ci, on les dessèche et on les pèse.

Johnson, Matthey et Cie [1] ont imaginé pour les essais rapides d'or l'appareil représenté par les figures 160 à 166. Dans les tubes de platine K, qui sont disposés les uns à côté des autres, au nombre de seize à cent, sur la tablette B, également en platine, on place les cornets d'argent aurifère; à l'aide du crochet H, on introduit la tablette B, d'abord dans la première chaudière A, contenant de l'acide azotique faible, et, lorsqu'elle y est restée un temps suffisant, on la transporte dans la deuxième chaudière A', qui renferme de l'acide azotique concentré, puis on la retourne dans la chaudière A. Les vapeurs se rendent dans le condenseur C et se dégagent par le tube *a* dans la cheminée; les chaudières sont placées dans les trous d'une table en porcelaine, et elles sont chauffées à l'aide des becs de *Bunsen b*. Les cornets bouillis dans l'acide azotique et lavés sont ensuite introduits sur le support E dans le moufle F, qui est également en platine et placé dans un moufle en argile. G est le vase à laver. Cet appareil offre les avantages suivants :

1° Le travail se fait très proprement et très commodément.

2° Il procure une économie de travail, de temps, de combustible et d'acide.

3° Un seul essayeur suffit pour effectuer plusieurs essais en même temps.

4° Le support E est placé immédiatement sur la balance;

[1] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. X, p. 325.

toute confusion entre les cornets ou les petits creusets (K) est ainsi rendu impossible, de sorte qu'il ne peut pas y avoir d'erreur.

H. v. Jüptner [1] a indiqué le procédé suivant pour la séparation de l'or d'avec l'argent. Au lieu d'inquarter l'or avec de l'argent il



Fig. 160. — Appareil de Johnson, Matthey et Cie, pour les essais d'or.

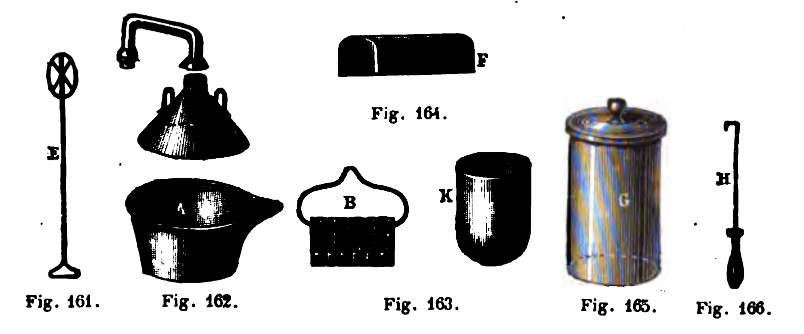


Fig. 161. Fig. 162. Fig. 163. Fig. 165. Fig. 166.

fond l'alliage d'argent aurifère avec cinq à huit fois son poids de zinc et il dissout cet alliage dans l'acide azotique. Tous les métaux à l'exception de l'or, de l'étain et du platine (et les métaux qui l'accompagnent) sont dissous. La fusion avec le zinc est effectuée dans

[1] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, 1879, p. 104.

un creuset de porcelaine, et, afin d'éviter l'oxydation, on couvre la masse avec de la colophane. On décante ou lave par décantation, on dessèche, on calcine et on pèse.

Mais si avec l'or il y a encore de l'étain, du platine, ou l'un des métaux du polyxène, on dissout dans l'eau régale le résidu du traitement par l'acide azotique, on ajoute de l'ammoniaque ou du chlorure d'ammonium, on chasse tout le chlore libre par ébullition, on précipite l'or avec un volume mesuré d'une solution de sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium de richesse connue et avec le caméléon on titre le protoxyde de fer ajouté en excès. La quantité de protoxyde de fer qui a été employée pour la précipitation de l'or sert à calculer la teneur en ce dernier métal.

L'argent peut être dosé par la méthode volumétrique dans la solution azotique de l'alliage d'or, d'argent et de zinc.

Essais d'or par voie humide.

Méthode par chloruration de Plattner. — Cette méthode exige que l'on opère sur de grandes quantités de substances et elle convient pour les minerais renfermant de la pyrite et de la blende et les produits des usines contenant ces matières. Elle consiste à transformer l'or en chlorure au moyen du gaz chlore et à enlever par l'eau bouillante le chlorure d'or formé; de la solution ainsi obtenue on précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer, on filtre, etc., et enfin on coupelle avec du plomb.

De la substance à essayer, qui doit toujours être préalablement grillée à mort, on pèse des quantités variant de 100 à 500 grammes on humecte ensuite l'échantillon avec de l'eau et on l'introduit dans une éprouvettte, au fond de laquelle on a mis d'avance, d'abord une couche de sable quartzeux grossier, puis une autre couche de sable fin, de façon que celui-ci monte un-peu au dessus de la tubulure, dont l'éprouvette est munie près de son fond; on fait maintenant arriver un courant de gaz chlore par la tubulure, qui à cet effet est fermée au moyen d'un bouchon traversé par un tube de verre en communication avec un appareil à chlore. L'éprouvette est fermée supérieurement par un bouchon en caoutchouc, dans lequel s'adapte un tube de verre deux fois recourbé à angle droit; ce tube conduit le chlore en excès au fond d'une seconde éprouvette ou d'un

gobelet de verre assez haut, et ces vases sont remplis de copeaux de rabot imbibés d'alcool, qui absorbent le chlore. Lorsqu'il y a du chlore au-dessus de l'essai, ce que l'on reconnaît à la couleur vert jaune du gaz, et lorsque celui-ci a agi pendant environ une heure en dégageant un courant continu, on éloigne l'appareil à chlore, on ferme la tubulure avec un bouchon, dans lequel est adapté un tube de verre une fois recourbé, dont l'extrémité est dirigée par en bas, on place au-dessous un gobelet de verre, et, après avoir enlevé la fermeture supérieure de l'éprouvette, on y verse de l'eau bouillante. Maintenant on extrait peu à peu le chlornre d'or par déplacement, c'est-à-dire qu'on ajoute autant d'eau qu'il est nécessaire pour déplacer la solution qui se trouve dans l'éprouvette, en ayant soin à la fin d'incliner le vase afin de faire écouler toute la solution. Celle-ci est ensuite mélangée avec une solution de sulfate de protoxyde de fer fraîchement préparée, puis chauffée doucement; l'or métallique précipité est séparé par filtration, le filtre desséché est incinéré et coupellé avec son contenu.

Lorsqu'on n'a pas affaire à de l'or natif, le grillage complet du minerai est absolument indispensable, parce que sans cela, lors de la dissolution du chlorure d'or, celui-ci est de nouveau précipité par le protochlorure de fer, et d'un autre côté, si le gaz chlore n'avait pas été lavé, et contenait de l'acide chlorhydrique, les sulfures métalliques non décomposés donneraient lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré, qui précipiterait également le chlorure d'or formé sous forme de sulfure; dans les deux cas, une partie de l'or se soustrairait à la dissolution, et le résultat de l'essai serait inexact, il serait trop faible.

D'après *Calvert*, il faut produire le gaz chlore au contact de l'essai lui-même, en mélangeant celui-ci avec du peroxyde de manganèse et ajoutant de l'acide chlorhydrique; le gaz se trouvant alors à l'état naissant agirait avec beaucoup plus d'énergie.

Mais les minerais qui contiennent de l'or et de l'argent ne sont pas complètement épuisés par ce procédé, parce qu'il se forme aussi du chlorure d'argent, qui enveloppe une partie de l'or à chlorurer et le soustrait à la chloruration et par suite à la dissolution subséquente. Dans les expériences que j'ai faites pour extraire, d'après cette méthode, l'or des minerais tellurés de *Nagyag* je n'ai pu obtenir que 85 ponr 100 de la teneur réelle du minerai en argent aurifère, en moyenne 92 pour 100 seulement de la teneur en or, bien que

l'échantillon ait été soumis à plusieurs traitements successifs par le gaz chlore, après lesquels le chlorure d'argent formé était éliminé par le sel marin.

Recherche de traces d'or. — *Skey* indique dans ce but le procédé suivant : On commence par griller à mort la substance à essayer, on l'agite ensuite avec une solution alcoolique d'iode, on laisse reposer, et l'on absorbe la solution clarifiée avec du papier de Suède, que l'on dessèche et incinère. Dans le cas de la présence de l'or, la cendre est rouge pourpre, et la couleur est rapidement détruite par le brome. On peut aussi traiter le minerai par l'eau de brome, filtrer, évaporer le liquide filtré et ajouter du protochlorure d'étain : on reconnaît alors la présence de l'or à la couleur rouge pourpre de la dissolution, qui, suivant la teneur du sel d'étain en bioxyde, est plus ou moins brunâtre.

Autres méthodes d'essai.

Méthode basée sur la comparaison de la couleur [1]. — Cette méthode a été indiquée par *Goldschmidt;* elle convient surtout pour les essais quantitatifs au chalumeau, et elle peut aussi être employée pour déterminer la quantité d'argent qu'il faut ajouter à l'argent aurifère pour l'opération du départ; la méthode est décrite avec détails dans le journal cité.

Essai par lavage. — Il s'agit quelquefois de déterminer si une matière quelconque tenant or mérite d'être soumise au traitement métallurgique ou bien combien elle renferme approximativement d'or natif libre susceptible d'être extrait par le mercure dans les moulins à or, avant le traitement métallurgique proprement dit du résidu contenant l'or encore à l'état de minerai. Ces essais par lavages sont rarement employés; ils sont effectués sur une sébile à main parfaitement unie et polie, ou vernie si c'est nécessaire; les substances qui contiennent l'or à l'état de minerai doivent être préalablement grillées, afin de faire passer l'or sous forme métallique.

Dans les mines de *Bökstein* et de *Rauris* (duché de Salzbourg) [2], maintenant abandonnées, on contrôlait de cette manière le rende-

[1] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. XVII, p. 142.
[2] *Œsterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen*, 1850, p. 288.

ment en or d'amalgame à la préparation mécanique en calculant la véritable teneur en or d'amalgame, d'après les résultats de l'essai sur la sébile, à l'aide d'un coefficient déterminé par l'expérience.

Dans la *Transylvanie* et la *Hongrie* [1], on passe avec soin sur la sébile 100 loths (1750 grammes) de minerais; au moyen d'un filet d'eau s'écoulant d'une corne, on rassemble le schlich pur resté sur l'instrument en une bande large de un sixième de ligne (0 millim. 34), et d'après la longueur de la bande ainsi produite on calcule la teneur en or par 1000 centners de minerai de bocard (1 centner = 56 kilogr.), en admettant qu'une ligne (2 millim. 08) correspond à 1 loth (17 gr. 5) d'or amalgamé, chiffres qui ont été déduits d'un grand nombre d'expériences comparatives. On mesure la longueur de la bande avec un compas, que l'on porte ensuite sur une échelle graduée qui fait connaître le nombre de lignes correspondant à l'écartement du compas.

Dans des mains exercées, la teneur en or d'amalgame peut être déterminée avec une certitude assez grande; en une journée de dix heures et demie, un laveur d'or habile peut effectuer huit essais.

La sébile transylvanienne est faite avec un morceau d'érable, dont on carbonise un peu la surface interne en y versant de l'acide sulfurique et qu'ensuite on polit avec de la poudre de pierre ponce.

Ce qu'il y a de plus difficile, c'est l'obtention d'un schlich d'or bien pur, et ce travail exige un tour de main particulier, impossible à décrire; cependant les essais ainsi effectués donnent des résultats qui se rapprochent beaucoup de ceux obtenus en grand par amalgamation.

Essai de l'or.

L'*or*, l'*argent* et le *cuivre* peuvent être séparés et dosés de la manière suivante : De l'alliage à essayer on dissout à froid dans l'eau régale 0 gr. 5 à 1 gramme au plus (si l'alliage est pauvre en or), et on laisse reposer la dissolution pendant vingt-quatre heures; on filtre pour séparer le chlorure d'argent, on précipite l'or dans le liquide filtré par le sulfate de protoxyde de fer, on laisse déposer, on filtre,

[1] *Berg- und Hüttenmännische Jahrbuch*, t. XI, p. 224.

et dans liquide filtré on dose le cuivre, comme il a été indiqué à propos de l'essai de l'argent, en ajoutant du carbonate de sodium, de façon qu'il reste encore une réaction alcaline faible et précipitant ensuite par la potasse caustique. On dessèche les précipités d'or et de chlorure d'argent, on incinère les filtres et l'on coupelle les résidus avec du plomb.

On détermine approximativement par coupellation les proportions relatives de ces trois métaux; la perte qu'éprouve l'alliage pesé à la coupellation correspond à peu près au cuivre; l'or est pesé après le départ, et le poids de l'or séparé, retranché de celui du bouton d'argent aurifère pesé avant le départ, fait connaître la proportion de l'argent.

Distinction de l'or véritable d'avec les alliages qui ressemblent à l'or. — Pour essayer les *papiers dorés*, les *dorures sur métaux, sur bois*, etc., on frotte à l'aide du doigt recouvert d'un gant une goutte de mercure sur la surface à examiner : si par suite de la formation d'un amalgame il se produit une tache blanc d'argent, la dorure est véritable; mais si l'on a affaire à de l'or faux, il ne se manifeste aucun changement de couleur. Pour confirmer le résultat obtenu, on fait tomber sur la surface métallique une goutte de solution d'azotate de mercure, qui ne modifie pas l'or véritable, tandis que, s'il s'agit d'or faux, on voit apparaître immédiatement ou presque aussitôt que l'on a essuyé la goutte de réactif une tache blanc d'argent où la goutte a été appliquée.

Barral indique, pour distinguer la *dorure au feu* d'avec la *dorure galvanique*, le procédé suivant, qui malheureusement a l'inconvénient d'entraîner la perte totale ou partielle de l'objet soumis à l'examen : On traite ce dernier par de l'acide azotique pas trop concentré; le métal qui se trouve au-dessous de la couche d'or entre en dissolution, mais la couche d'or se sépare sous forme de lamelles minces. Si l'objet métallique a été doré à l'aide de la pile, ou si d'une manière générale la dorure a été faite par voie humide, ces lamelles offrent des deux côtés et avec une égale intensité la couleur de l'or; au contraire, si la dorure a été faite au feu, le côté des lamelles qui se trouvait en contact avec le métal offre une coloration brunâtre terne. Les lamelles de la dorure galvanique ne laissent pas passer la lumière lorsqu'on les regarde par transparence, tandis que celles qui proviennent de la dorure au feu paraissent criblées de petits trous.

Pour distinguer l'or vrai d'avec des alliages de métaux non précieux, *Guyot*[1] emploie une solution de chlorure d'or ou une solution d'azotate d'argent. La solution de chlorure d'or produit sur les alliages de métaux non précieux une tache brune, l'azotate d'argent une tache grise. Sur l'or pur, ces solutions ne produisent pas de tache.

[1] *Le Chimiste*, t. IV, p. 140.

PLOMB.

On employait autrefois pour les essais de plomb par voie sèche plusieurs méthodes, dont la plupart ont été abandonnées, parce qu'elles étaient d'une exécution difficile et donnaient fréquemmen des résultats inexacts ; nous décrirons dans les pages suivante celles qui ont été conservées. Pour la même raison, les méthodes par voie humide ne sont pas encore entrées dans la pratique.

Minerais de plomb.

1° Combinaisons sulfurées. — *a*. Le minerai de plomb le plus commun et aussi le plus fréquemment essayé est la ***galène***, ***sulfure de plomb*** ou ***plomb sulfuré*** (PbS), avec 86,5 pour 100 de plomb à l'état pur. La galène est très rarement exempte d'argent, provenant de minerais d'argent qui s'y sont déposés. Elle offre une structure finement granuleuse ou dense ; elle est tendre, gris de plomb, à éclat métallique ; elle donne un trait gris noir ; dureté 2,5 ; poids spécifique 7,4 à 7,6 ; chauffée dans le tube fermé, elle décrépite ; dans le tube ouvert, elle dégage de l'acide sulfureux, et, si l'on chauffe plus fortement, elle donne un sublimé blanc de sulfate de plomb ; sur le charbon, elle fond, lorsque tout le soufre a été volatilisé, en un globule malléable ; mais ce globule est cassant, si le minerai renferme de l'antimoine. En même temps, le charbon se recouvre autour du globule d'un enduit jaune d'oxyde de plomb, qui offre une couleur plus foncée dans le cas de la présence de l'antimoine ; à chaud, l'enduit de plomb est jaune foncé ; il devient plus clair par le refroidissement.

b. La ***steinmannite***, la ***boulangerite***, la ***bournonite*** et la ***jamesonite*** se rencontrent plus rarement ; elles renferment de 42 à 58 pour 100 de plomb, et aussi de l'antimoine ; au chalumeau, elles fondent sur le charbon en dégageant des vapeurs d'antimoine et d'acide sulfureux ; elles forment sur le charbon un enduit jaune d'oxyde de plomb et y laissent du plomb, et quelquefois du cuivre après l'élimination du plomb par le carbonate de sodium (bournonite).

2° *Sels*. — *a*. ***Plomb carbonaté, cérussite*** ($PbCO^3$), avec 77,5 pour 100 de plomb à l'état pur; le plomb carbonaté se rencontre souvent en grandes quantités, et on a fréquemment occasion de l'essayer; il renferme souvent de l'argent, mais en petite quantité ; il est incolore, blanc ou gris, parfois coloré, même noir ; il offre un éclat adamantin, mais on le rencontre aussi en masses finement granuleuses et terreuses. Dureté 3 à 3,5 ; poids spécifique 6,4 à 6,6. Chauffé dans le tube fermé, il dégage son acide carbonique, et il se colore en jaune ; il est facilement réduit sur le charbon.

b. ***Léadhillite, sulfato-tricarbonate de plomb*** ($3PbCO^3 + PbSO^4$), avec 80,8 pour 100 d'oxyde de plomb.

c. ***Anglésite, plomb sulfaté*** ($PbSO^4$), avec 73,6 pour 100 d'oxyde de plomb.

d. ***Pyromorphite, plomb vert*** et ***plomb brun, plomb phosphaté*** ($3Pb^3Ph^2O^8 + PbCl^2$), avec 69,5 à 76,2 pour 100 de plomb ; il est vert ou brun, à éclat gras ; dureté 3,5 à 4 ; poids spécifique 6,9 à 7 ; il est plus fréquent que les deux espèces précédentes. Au chalumeau sur le charbon, il fond facilement en une perle cristalline et il produit un enduit blanc (de chlorure de plomb) ; la perle est du phosphate de plomb. Mais, si une partie de l'acide phosphorique est remplacée par de l'acide arsénique, le plomb de l'arséniate est réduit, et il se sépare à l'état métallique à côté du phosphate de plomb.

e. ***Wulfénite, plomb jaune, plomb molybdaté*** ($PbMoO^4$), avec 57 pour 100 de plomb ; minerai incolore ou jaune, à éclat gras ; dureté 3 ; poids spécifique 6,3 à 6,9. Au chalumeau, il décrépite vivement ; il fond facilement sur le charbon et laisse du plomb ; il donne avec le sel de phosphore un verre vert jaune.

f. La ***vanadite*** ($3Pb^3V^2O^8 + PbCl^2$),

g. La ***crocoïte, plomb chromaté, plomb rouge*** ($PbCrO^4$) et

h. La ***schéelitine, stolzite, plomb tungstaté*** ($PbWO^4$) se rencontrent rarement.

Avec le borax, dans la flamme extérieure du chalumeau, les oxydes de plomb fondent facilement en verres limpides, jaunes, qui deviennent incolores par le refroidissement ; sur le charbon, dans la flamme de réduction, le verre, d'abord trouble, devient ensuite limpide, en même temps que du plomb métallique se sépare. Avec le carbonate de sodium, l'oxyde de plomb se dissout facilement dans la flamme extérieure en donnant un verre limpide, qui par le refroidissement devient jaune et opaque; sur le charbon, avec le carbonate de sodium, il est immédiatement réduit dans la flamme intérieure, et il se forme un enduit blanc sur le charbon. La perle de borax de la vanadite traitée dans la flamme de réduction devient verte après refroidissement; la même perle de schéelitine devient grise et opaque ; celle de la schéelitine avec le sel de phosphore devient, après un long chauffage dans la flamme intérieure, bleu vert et opaque. La perle de la crocoïte, dans la flamme d'oxydation, est jaune lorsqu'elle est chaude et verte après refroidissement; dans la flamme intérieure, elle est plus foncée.

On a en outre à essayer des *produits d'usines*, dont les plus importants sont les litharges marchandes, les litharges noires, les abstrichs, les mattes de plomb, les fonds de coupelles. Viennent ensuite les scories, les crasses et les plombs du commerce.

Essais de plomb par voie sèche.

Ce sont des essais par précipitation, et ils sont effectués dans des tutes avec addition de réducteurs, de fondants et de fer, ou dans des creusets ou des capsules en ajoutant simplement des fondants et des réducteurs.

Essais par précipitation.

Essais de plomb avec flux noir et fer. — Cette méthode est très fréquemment employée. On opère dans des tutes de la manière suivante : On place d'abord dans la tute un gros fil de fer d'environ 3 centimètres de longueur et l'on met par-dessus à peu près 5 grammes de la substance sulfurée à essayer, puis 15 grammes de flux noir ; si l'on a affaire à une gangue basique, on ajoute encore

2 à 3 grammes de borax ou de verre; on couvre bien avec du sel marin, et l'on met sur celui-ci un petit morceau de charbon de bois ; on ferme la tute avec un couvercle (le pied cassé d'une tute ayant déjà servi), on lute, on pose le vase sur un fromage et on l'introduit dans le fourneau à vent. On chauffe les essais pendant trois quarts d'heure à une heure, en allumant les charbons par en haut. On laisse ensuite refroidir et l'on casse la tute ; on trouve adhérent au régule de plomb le morceau de fil de fer détruit en partie, on le détache à l'aide d'un marteau, on nettoie le régule. La pesée est faite au centigramme, et ordinairement on n'inscrit pas dans le certificat d'essai les fractions de centièmes, et même dans quelques usines la teneur n'est indiquée que de 5 en 5 pour 100.

On peut aussi mêler la matière à essayer avec le flux noir dans un mortier ou une capsule à mélanges avant de l'introduire dans la tute ; mais, d'après ma propre expérience, cette manière de procéder ne modifie en rien le résultat de l'essai.

Dans cet essai, la galène est d'abord en majeure partie décomposée par le carbonate de potassium du flux noir :

$$7PbS + 4K^2CO^3 = 4Pb + 8(K^2PbS^2) + K^2SO^4 + 4CO^2.$$

Le fer n'agit qu'en seconde ligne pour décomposer le sulfure nouvellement formé :

$$3(K^2PbS^2) + 3Fe = 3Pb + 3(K^2FeS^2).$$

Afin que dans chaque cas il y ait une quantité de fer suffisante pour la décomposition, on en prend toujours un poids plus grand que celui qui a été déterminé par le calcul ; ce métal est employé sous forme de fil de 3 à 4 millimètres de diamètre ; si l'essai est bien exécuté, on n'obtient qu'un seul régule de plomb adhérant au fer ; s'il se forme plusieurs petits culots, cela indique que la fusion n'a pas été faite à une température suffisamment élevée ; la scorie est noire, dense et homogène ou finement granuleuse ; la masse refroidie offre une surface concave, et au-dessous du régule de plomb se trouve une couche de matte, le sulfure de fer.

L'essai et le contre-essai ne doivent pas différer de plus de 2 à 3 pour 100, et, lorsque le plomb renferme beaucoup d'argent, il faut retrancher le poids du métal précieux de celui du régule, bien que l'argent se rassemble partie dans le plomb, partie dans la matte

qui se trouve par-dessus. Dans le cas de la présence de l'antimoine, ce métal est aussi réduit avec le plomb et pesé avec celui-ci comme plomb ; cependant on n'a pas l'habitude d'effectuer des corrections relativement à ce métal, parce que, lors du traitement métallurgique de minerais renfermant de l'antimoine, ce métal passe dans le plomb dur, et il est par conséquent extrait avec le plomb et payé comme le plomb.

Dans l'usine de *Pribram* les différences tolérées dans les résultats de l'essai et du contre-essai sont de :

2 p. 100 pour les minerais avec une teneur de 0 à 50 p. 100 de plomb,
3 p. 100 pour les minerais avec une teneur de 50 p. 100 et au-dessus.

Dans cette même usine, on charge la galène (5 grammes) avec 0 gr. 5 de tartre brut, 1 gr. 5 de verre de borax, 12 grammes de flux noir, et un morceau de fil de fer, en procédant de la manière suivante : On met au fond de la tute la crème de tartre, par-dessus celle-ci le fil de fer, puis on ajoute le minerai avec le flux noir, et l'on couvre avec du sel marin. Les tutes sont introduites dans un fourneau à vent à la houille chauffé au rouge faible et dont la grille n'est recouverte que d'une couche peu épaisse de houille allumée ; on maintient le fourneau à cette température pendant vingt à vingt-cinq minutes ; pendant ce temps, la masse se boursoufle et finit par s'affaisser, et alors elle est ordinairement en pleine fusion. La température ne doit pas être élevée plus haut parce que autrement, les essais passent par-dessus les bords de la tute ; lorsque la température monte trop, on l'abaisse en enlevant la brique qui ferme la porte de travail, et, lorsque la chaleur est trop faible, on jette sur la grille des morceaux de charbon gros comme des noix, qui s'allument rapidement, et la température s'élève de nouveau. Lorsque les essais sont affaissés, on active de nouveau le feu ; les essais entrent alors en ébullition, c'est-à-dire qu'il se produit un vif dégagement de gaz, qui dure de vingt à vingt-cinq minutes ; lorsqu'il a cessé, on chauffe encore pendant huit minutes et l'on retire les tutes du fourneau.

Lorsqu'on a affaire à des minerais difficilement fusibles, contenant beaucoup de terres et de blende, il faut ajouter sur le flux noir 0 gr. 5 de salpêtre avant de couvrir avec le sel ; cela est nécessaire pour empêcher que des particules de minerai soient retenues par la couverture de sel marin, dont elles ne se séparent plus.

A *Freiberg* on procède de la manière suivante : au fond de la tute on met 3 gr. 75 du minerai, puis par-dessus le fil de fer, on ajoute ensuite 9 gr. 375 à 11 gr. 25 d'un mélange de carbonate de potassium avec 15 à 20 p. 100 de farine, puis 1 gr. 10 à 1 gr. 50 de verre de borax, ou si la gangue est basique, 2 gr. 25 à 2 gr. 50 de verre et enfin une couverture de sel marin épaisse de 5 millimètres. Les tutes sont chauffées dans le fourneau à vent pendant trois quarts d'heure à une heure; au bout de ce temps, on les retire, on les laisse refroidir et l'on sépare le régule de plomb de la scorie. Lorsque la teneur en cuivre ne dépasse pas 1 p. 100 on la néglige, mais au delà, on dose le cuivre par raffinage ou par la méthode suédoise et on le porte en déduction.

Essais de plomb dans des creusets en fer avec des réducteurs; méthode belge. — On procède comme il suit : Dans un creuset en fer, on introduit 10 à 50 grammes de galène mélangée avec du flux noir et du borax, on couvre avec du sel marin, on lute et l'on chauffe dans un fourneau à vent, où l'on met en même temps plusieurs essais; on coule la masse fondue dans une lingotière, et dans le même creuset on refond, avec la scorie qui y est restée, en ajoutant du carbonate de potassium, la scorie séparée du régule de plomb refroidi, on coule de nouveau, et le petit régule qni se forme dans cette seconde fusion est réuni par martelage à celui obtenu en premier lieu, et le tout est pesé.

Cette méthode est usitée dans un grand uombre d'usines de l'Angleterre, ainsi qu'en Belgique, dans l'Eifel et à Tarnowitz (on n'ajoute que du flux noir, mais pas de borax); et elle donne des résultats qui se rapprochent beaucoup de la teneur réelle en plomb; les creusets peuvent supporter vingt fusions, mais ils reviennent à environ 3 fr. 75 la pièce.

En *Angleterre*, d'après *Percy*, on suit le procédé suivant : On charge 30 grammes

	de minerai riche exempt de gangue	et de minerai pauvre,
avec carbonate de soude.	21 grammes.	21 grammes.
» borax...............	» »	9 »
» crème de tartre.....	3 »	3 »

La poudre du minerai est mêlée avec les 3/4 ou les 4/5 des fondants dans une capsule à mélanges; le mélange est placé dans la partie antérieure de la capsule; le reste des fondants, par derrière,

et le tout est versé dans le creuset préalablement porté au rouge dans le fourneau; après quoi on chauffe jusqu'au rouge intense pendant cinq minutes; on remue la portion fondue de la masse avec une spatule en fer et l'on détache les parcelles métalliques adhérentes aux parois du creuset, puis on fond encore pendant quelques minutes, on retire le creuset du fourneau, on le laisse un peu refroidir et on le vide dans une lingotière. La durée totale de la fusion est de quinze minutes, si les scories sont impures, on les refond en y ajoutant 1 à 2 grammes de carbonate de sodium, et 0 gr. 5 de crême de tartre.

A *Tarnowitz*, on fond au fourneau à vent, dans des creusets en fer, 50 grammes de minerai avec du flux noir, du borax et une couverture de sel marin, et les essais ainsi effectués, ne diffèrent pas plus de 2 p. 100, tandis que avec le flux noir et le fer on tolère des différences de 4 p. 100.

Essais de plomb dans des capsules en fer sans fondants. — Cette méthode ne convient que pour les minerais les plus purs, comme ceux que l'on traite en Angleterre au four à réverbère. Les capsules ont un bec et un manche, et elles sont munies d'un couvercle en fer. C'est la méthode la plus rapide; la scorie est également refondue dans la même capsule, d'où on l'empêche de tomber en la retenant à l'aide d'une baguette de bois, pendant que l'on coule le plomb.

D'aprés *Percy*, on met ordinairement 300 grammes de minerai dans la capsule chauffée au rouge, on couvre celle-ci, on la place pendant deux minutes dans un feu activé par une soufflerie, puis on la laisse refroidir sur un anneau en fer servant de support; lorsque la masse est solidifiée, on coule le plomb dans un moule conoïde, puis on recouvre la capsule et augmente le feu, en cherchant à rassembler au milieu du fond de la capsule tout le contenu de celle-ci, enfin on coule dans une lingotière. On pèse ensuite les deux régules ainsi obtenus; les deux fusions n'exigent que cinq à six minutes; mais la méthode donne des résultats plus faibles que les précédentes, et c'est pour cela que maintenant elle n'est plus employée.

D'après les recherches de *Percy*, le rendement s'abaisse à mesure que la teneur en chaux des minerais devient plus grande, s'il n'y a pas en même temps une quantité de silice suffisante pour la scorification de la chaux, il en est de même lorsqu'il y a un excès de silice qui ne peut pas être combiné par les bases présentes, résultats défavorables, auxquels ont par suite beaucoup contribué l'état de liqui-

dité de la masse et le temps nécessaire pour la fusion et par conséquent la volatilisation d'une certaine quantité de plomb.

Essais de plomb avec le cyanure de potassium et le prussiate de potasse d'après Levol[1]. — On mélange 100 parties de galène avec 100 parties de ferrocyanure de potassium, et 50 parties de cyanure de potassium et l'on fond; l'action désulfurante extrêmement énergique du cyanure de potassium et le fer disséminé dans le prussiate fondu à un état de division extrême permettent d'obtenir un rendement en plomb aussi élevé que possible; cependant, d'après *Kupferschläger*[2] le plomb absorbe un peu du fer du prussiate de potasse, et c'est ce qui explique le rendement élevé. Cette méthode n'est également applicable qu'à la galène la plus pure, et lorsqu'on a à faire en grand de nombreux essais elle est un peu coûteuse. Suivant *Radisson*[3], on fond 100 grammes des galènes riches contenant 70 p. 100 de plomb avec 15 grammes d'un mélange de 100 parties de prussiate de potasse et de 50 parties de cyanure de potassium et l'on ajoute un peu de carbonate de sodium; de cette façon, on obtient toujours un bon rendement, mais les masses fondues passent facilement au-dessus du creuset, lorsqu'on ne surveille pas convenablement la température. Le cyanure de potassium (le ferrocyanure de potassium) exerce une action réductrice très énergique, même à une température pas très élevée (au rouge).

Essais par grillage et réduction.

Cette méthode donne des résultats inexacts; elle est employée pour les minerais qui renferment beaucoup de sulfures métalliques étrangers; le minerai est d'abord grillé et il est ensuite soumis à une fusion reductrice avec du flux noir, du borax et du verre. Alors il est absolument nécessaire d'ajouter du fer, parce qu'on ne peut pas, quelque soin que l'on prenne pour le grillage, transformer complètement le sulfure de plomb en oxyde; il en reste toujours une portion à l'état de sulfate qui, il est vrai, est ensuite convertie en sulfure par le charbon du flux noir, mais ce sul-

[1] *Berg- und Huttenmännische Zeitung*, 1856, p. 319.
[2] *Ibid.*, 1861, p. 170.
[3] *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, t. X, p. 506.

fure n'est jamais complètement réduit à l'état métallique par l'alcali du flux, et c'est pour cela que les résultats obtenus sont toujours trop faibles. Cette méthode était autrefois en usage dans les usines du Harz inférieur, où on lui a substitué l'essai par l'acide sulfurique.

Essais des scories pour plomb.

Pour essayer des scories pour plomb, on en pèse une grande quantité, que l'on charge dans une tute avec du flux noir et du fer, on ajoute aussi du borax, afin de rendre la fusion plus facile, puis on fond au rouge clair, on sépare le plomb d'avec le fil de fer et l'on pèse. Il est nécessaire d'ajouter un fil de fer, parce que les scories renferment toujours quelques particules de sulfure de plomb.

A *Pribram*, on mélange 10 grammes de scorie avec 20 grammes de flux noir, 2 grammes de farine, 2 grammes de tartre brut et 5 grammes de verre de borax, on verse le mélange sur le fil de fer placé au centre de la tute, on couvre avec du sel marin, on lute et l'on fond.

Les autres substances très pauvres en plomb, comme les *résidus du lavage des minerais*, sont essayées de la manière suivante : On en mélange 100 grammes avec 100 à 150 grammes de soude caustique et 150 à 250 grammes de carbonate de sodium calciné, on introduit le mélange dans un creuset de Hesse et on y enfonce une lame de fer recourbée en fer à cheval de façon que ses branches touchent le fond du creuset et que la courbure fasse saillie au-dessus du mélange. On couvre avec du sel marin, on fond dans un fourneau à vent et l'on remue la lame de fer dans la masse liquide, jusqu'à ce que l'ayant retirée, on n'aperçoive plus de globules de plomb adhérents à sa surface; après refroidissement, on sépare le régule de plomb de la scorie et on le pèse. Cette méthode est inexacte, et souvent on ajoute pour rassembler le plomb, une quantité pesée d'argent, qui alors doit être retranchée du poids du régule de plomb (*Kerl*).

Essais pour plomb des minerais oxydés et des produits des usines.

Ces matières sont simplement soumises à une fusion réductrice avec du flux noir, ou si elles renferment des terres difficilement

fusibles, on procède par fusion réductrice et dissolvante, avec du flux noir et du borax, afin de donner à la matière une liquidité suffisante.

On chauffe pendant environ une demi-heure, dans des tutes à plomb, 5 grammes des minerais oxydés avec 15 grammes de flux noir en ajoutant, dans le cas de la présence de terres difficilement fusibles, 5 grammes de verre de borax. On procède de même avec les *fonds de coupelle*, mais en prenant 7 à 8 grammes de borax.

Des produits des usines exempts de soufre, comme les *abstrichs*, la *litharge noire*, la *litharge verte*, etc. on prend 5 grammes, que l'on charge avec 15 grammes de flux noir; si ces produits renferment du soufre, on y ajoute 5 à 10 pour 100 de fer.

Une couverture de sel marin est indispensable dans tous les essais qui viennent d'être mentionnés.

Causes d'erreur dans les essais de plomb. — Les essais de plomb par voie sèche sont toujours très inexacts, et les différences sont dues à plusieurs causes : le plomb et surtout le sulfure de plomb sont volatils aux températures auxquelles sont exposées les matières essayées; une certaine quantité de plomb passe dans la scorie et dans la matte qui prend naissance, et les pertes les plus importantes sont occasionnées par l'absorption du plomb par la matte; enfin, les oxydes métalliques facilement réductibles se rassemblent dans le plomb et altèrent sa pureté, et dans ce cas on obtient des résultats trop élevés. En outre, la présence de métaux volatils rend le plomb plus facilement volatil, de sorte qu'en général les teneurs en plomb trouvées sont toujours trop faibles.

L'or et le platine passent entièrement dans le plomb, l'argent presque complètement, l'antimoine en grande partie et l'arsenic en partie; mais plus il y a de soufre, plus il est éliminé d'argent, d'antimoine et de cuivre avec la scorie et la matte; les quantités d'argent supérieures à 1/2 pour 100 sont portées en déduction. L'antimoine, l'arsenic et le zinc sont des métaux volatils, et une certaine quantité de plomb est volatilisée avec eux.

Les meilleures méthodes par voie sèche sont l'*essai avec le flux noir et le fer* et l'*essai dans des creusets en fer avec flux;* ce sont aussi les plus fréquemment employés avec différentes modifications peu importantes.

Essais de plomb et essais d'argent combinés.

Comme il a été déjà dit précédemment, à propos des essais d'argent, cette méthode n'est applicable que dans un petit nombre de cas, et en général elle ne mérite pas d'être recommandée; elle n'évite que la scorification, et elle abrège la coupellation, parce que les régules de plomb sont petits; mais les résultats ne sont pas du tout satisfaisants. D'après *Radisson* [1], elle est employée pour l'essai des minerais d'Algérie, et pour cette raison nous allons la décrire.

On charge 20 grammes des minerais à 12-20 pour 100, contenant du *sulfate* et du *carbonate de plomb*, avec 40 grammes de flux noir, 2 à 3 grammes de poudre de charbon et un fil de fer ou un peu de limaille de fer; on place le creuset couvert au milieu des charbons incandescents dans le fourneau à vent, dont le registre est complètement fermé, et l'on fond pendant une demi-heure; lorsque le bouillonnement a cessé, on ouvre tout à fait le registre, on couvre le creuset avec des charbons, on donne une forte chaleur pendant cinq à dix minutes, puis on retire le creuset, on lè frappe plusieurs fois sur la table et on le laisse refroidir. A la place du flux noir, ou emploie aussi 40 grammes de carbonate de sodium ou 15 grammes de flux noir et 15 grammes de carbonate de sodium.

Des *minerais sulfurés pauvres*, on mélange 20 grammes avec 40 grammes de flux noir, 4 grammes de limaille de fer et 1 gramme de poudre de charbon.

Dans ces deux essais, la proportion de la poudre de charbon doit être exactement réglée, parce qu'elle exerce de l'influence sur le rendement en plomb et par suite sur celui en argent, un excès de charbon ayant pour conséquence d'augmenter la volatilisation du plomb et conséquemment d'abaisser le rendement; avec un minerai riche en protoxyde de fer, on ajoute moins de fer et de poudre de charbon.

Pour contrôler le rendement en argent, lors de l'essai des minerais oxydés, on répète ces essais avec de plus grandes quantités de substance ou en ajoutant de la litharge et de la poudre de charbon.

[1] *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, t. X, p. 506.

Voie sèche et voie humide combinées.

Cette méthode convient surtout pour l'essai des alliages, et elle fournit de meilleurs résultats. On fait digérer 5 grammes de la substance avec de l'eau régale jusqu'à décomposition complète, puis on ajoute de l'acide sulfurique, on évapore à sec, on reprend le résidu avec de l'eau acidifiée avec de l'acide sulfurique, on filtre et on lave bien. On presse le filtre avec son contenu entre des feuilles de papier buvard, afin d'absorber l'eau plus rapidement, puis on le dessèche lentement et complètement dans un creuset de porcelaine, ou bien on l'incinère sur un têt à rôtir chauffé dans le moufle à une température pas trop élevée, afin d'empêcher la cendre d'entrer en fusion. Mais le chauffage au rouge du précipité peut avoir lieu dans la tute où est effectuée la fusion subséquente. On met alors le tout dans la tute et l'on fond avec du fer et du flux noir sous une couverture de sel marin. La présence de l'antimoine rend cet essai inexact; aussi, lorsque le cas se présente, il faut d'abord séparer ce métal en traitant par un sulfure alcalin, en présence de l'acide tartrique, la solution de l'alliage dans l'acide azotique concentré ; on filtre ensuite le liquide, et, après avoir lavé le précipité resté sur le filtre, on le soumet au traitement qui vient d'être indiqué; mais ces opérations compliquent beaucoup la méthode, qui, dans le Harz supérieur, est employée pour le contrôle journalier des opérations en grand.

On peut cependant éviter la fusion dans la tute en procédant de la manière suivante : On dessèche le filtre contenant le sulfate de plomb, puis on en détache le précipité avec précaution, et l'on incinère le filtre dans un creuset de porcelaine taré; après refroidissement, on ajoute une toute petite quantité d'acide azotique, afin de dissoudre le plomb (le sulfure de plomb) réduit par le charbon du filtre; on ajoute ensuite deux ou trois gouttes d'acide sulfurique, on évapore à sec au bain-marie, on fait tomber dans le creuset le précipité séparé du filtre, on calcine d'abord légèrement et ensuite fortement, on laisse refroidir et l'on pèse. 100 parties de sulfate de plomb contiennent 68,32 parties de plomb.

Essais de plomb par voie humide.

Analyses pondérales.

Procédé de Storer. — *Storer* [1] a indiqué, pour les essais de plomb par voie humide, un procédé qui repose sur la précipitation du plomb à l'état métallique par le zinc métallique. La galène se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant facilement et rapidement, en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré, lorsqu'il se trouve dans le liquide du zinc métallique, sur lequel le plomb se dépose à l'état spongieux. Dans un gobelet de verre on introduit 2 à 3 grammes de galène réduite en poudre fine, on ajoute un morceau de zinc pur exempt de plomb, on verse par-dessus 100 à 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de 4 volumes d'eau et chauffé à 50 ou 60°, on couvre le vase, on le place dans un endroit offrant une température moyenne, et l'on agite de temps en temps avec une baguette de verre; au bout de dix minutes environ, le plomb est complètement précipité, la solution est limpide, et il ne s'élève plus de bulles d'hydrogène sulfuré. On décante, on lave à l'eau bouillante et l'on sépare le plomb du zinc, on lave et l'on décante de nouveau, on fait tomber le plomb dans un vase taré, on le dessèche et l'on pèse.

Wittstein [2] a trouvé qu'un peu de galène non décomposée reste toujours mélangée avec le plomb précipité; je n'ai pas constaté le fait, mais le résultat est troublé par cette circonstance, que dans tous les cas il reste avec le plomb un résidu insoluble qu'il est impossible de séparer par lavage; c'est pourquoi *Storer* recommande de dissoudre le plomb pesé dans l'acide azotique étendu, de filtrer pour séparer la partie insoluble, de bien laver ce résidu, de le dessécher, de le calciner et de le peser, puis de retrancher son poids de celui du plomb.

Pour la même raison, *Mascazzini* [3] a modifié la méthode comme il suit : Le plomb réduit desséché est soumis à une fusion réductrice après avoir été mélangé avec une fois et demie à deux fois son poids

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. IX, p. 514.
[2] *Ibid.*, t. XI, p. 460.
[3] *Ibid.*, t. X, p. 491.

de potasse sodée, 5 parties de verre de borax et 5 parties d'amidon, et le régule de plomb obtenu est pesé.

PROCÉDÉ DE MOHR. — *Fr. Mohr* [1] recommande le dosage du plomb sous forme de sulfate, parce que la pesée du plomb desséché ne fournit pas de résultats concordants et que la fusion donne lieu à des pertes impossibles à éviter; il indique le procédé suivant :

Dans un vase en verre ou en porcelaine, on arrose la galène pesée avec de l'acide chlorhydrique ordinaire pur, on couvre avec un verre de montre et l'on fait bouillir. Après la séparation du chlorure de plomb et la saturation de l'acide par celui-ci, on ajoute un petit morceau de zinc et l'on chauffe doucement, jusqu'à ce que le liquide soit devenu incolore et limpide et qu'il ne se dégage plus de bulles de gaz; alors on lave le plomb par décantation, on le dissout à chaud dans de l'acide azotique étendu, on étend avec de l'eau, on fait bouillir, et dans le liquide filtré fortement étendu on précipite avec beaucoup d'acide sulfurique. On laisse refroidir sans évaporation préalable, on filtre pour séparer le précipité, on dessèche celui-ci, on le calcine et on le pèse; on peut cependant doser aussi le plomb dans la solution azotique à l'aide de liqueurs titrées.

En présence de gangues insolubles, principalement de la silice, qui d'après mes propres expériences se trouve dans toutes les galènes, même les plus pures, bien qu'en petite quantité, il faut filtrer la solution contenant l'azotate de plomb avant de précipiter par l'acide sulfurique, ou bien, d'après *Fr. Mohr*, on suspend le zinc dans le liquide à un fil de platine; le plomb se dépose alors sur le zinc sans entraîner de gangue insoluble, et il ne reste plus qu'à le dissoudre et à le précipiter.

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU PLOMB D'APRÈS A. RICHE [2]. — Ce métal se dépose au pôle positif sous forme de bioxyde; une fois la précipitation achevée, on décante la solution avec une pipette, sans interrompre le courant, et on la remplace par de l'eau, ce que l'on répète plusieurs fois, ou bien on déplace la solution comme il a été déjà indiqué, on dessèche à 110° le creuset préalablement taré et on le pèse. L'argent, le fer, le zinc, le nickel, le cobalt, l'aluminium, le magnésium et les terres alcalines sont sans influence. Dans le bronze, qui, outre le cuivre et l'étain, renferme de petites quantités de fer, de zinc et de plomb, on détermine d'abord en

[1] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. XII, p. 142.
[2] *Comptes rendus*, 22 juillet 1877.

même temps le cuivre et le plomb dans la solution azotique, puis dans le liquide restant on précipite le fer par l'ammoniaque, on filtre, et dans la liqueur filtrée acidifiée par l'acide acétique on précipite le zinc.

Dosage volumétrique du plomb.

Parmi les procédés volumétriques imaginés pour le dosage du plomb, quelques-uns donnent de bons résultats ; cependant aucun n'a été adopté dans la pratique métallurgique, parce que, pour faire passer le plomb à l'état soluble, il faut soumettre le minerai à des manipulations trop compliquées; mais comme, d'après le procédé de *Storer*, le plomb peut facilement être obtenu en solution sous forme d'azotate, le dosage de ce métal peut aussi être effectué simplement par la méthode volumétrique.

DOSAGE DU PLOMB PAR PRÉCIPITATION AVEC LE SULFATE DE POTASSIUM. — Cette méthode consiste à précipiter le plomb avec une solution titrée de sulfate de potassium, et l'on reconnaît que la précipitation est terminée en touchant un papier à l'iodure de potassium [1].

Préparation de la solution de sulfate de potassium. — On broie dans un mortier du sulfate de potassium pur du commerce et l'on chauffe la poudre dans une capsule en porcelaine jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de décrépitation ; on dissout 8 gr. 711 de cette poudre dans 1 litre d'eau; 1 centimètre cube de la solution correspond à 0 gr. 010357 de plomb.

Pratique de l'essai. — Comme le sulfate de plomb est un peu soluble dans l'acide azotique étendu, il est nécessaire de neutraliser autant que possible l'acide libre avant de commencer le titrage; les solutions acides de plomb ne peuvent pas être précipitées.

On dissout dans l'acide azotique le plomb provenant de 2 grammes de minerais traités d'après la méthode de *Storer*, on étend à 1/2 litre et l'on prend pour l'analyse 100 centimètres cubes de la liqueur; on ajoute avec une burette la solution de sulfate de potassium jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, déposée avec une baguette de verre sur le papier ioduré, ne produise plus de tache jaune d'iodure de plomb. Avant de prendre l'essai, il est nécessaire de laisser un peu déposer,

[1] Fr. Mohr, *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, p. 443.

pour ne pas prendre de sulfate de plomb, qui se changerait aussi en iodure. On calcule la teneur en plomb d'après le volume de sulfate de potassium employé, et on fait une deuxième expérience pour contrôler la première.

Préparation du papier à l'iodure de potassium. — Pour préparer le papier à l'iodure de potassium, on enduit une feuille de papier blanc à écrire avec de l'iodure de potassiun et un peu d'hyposulfite de sodium, et l'on fait sécher.

Comme l'acide sulfurique ne précipite que le plomb, sans réagir sur les autres oxydes métalliques, cette méthode peut aussi être employée pour l'essai des alliages de plomb.

Essai du plomb.

ESSAI QUALITATIF. — Les métaux étrangers que l'on rencontre le plus fréquemment dans le plomb sont l'argent, le cuivre, l'antimoine, l'arsenic, le zinc et le fer; leur recherche peut être effectuée de la manière suivante : On dissout le plomb dans l'acide azotique; s'il reste un résidu blanc, c'est de l'*antimoine* (dans les soudures, ce résidu pourrait aussi être de l'étain, et il faudrait en faire l'essai qualitatif). On mélange la solution azotique avec de l'acide sulfurique en excès, on laisse déposer et l'on filtre; si le liquide filtré donne avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc caillebotté, celui-ci est du *chlorure d'argent;* si un échantillon du liquide filtré devient bleu lorsqu'on le sursature par l'ammoniaque, c'est l'indice de la présence du *cuivre ;* si des flocons bruns se montrent dans cette dissolution, ils sont dus à du *fer*, et dans ce dernier cas le liquide filtré primitif donne avec le ferrocyanure de potassium un précipité coloré en bleu.

Pour rechercher l'*arsenic*, on fait passer dans le liquide d'où le plomb a été précipité et séparé par le filtre un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la solution dégage une forte odeur de ce gaz, on filtre, on traite par le sulfure de sodium chaud le précipité resté sur le filtre et l'on décompose le liquide filtré par l'acide chlorhydrique étendu ; on filtre pour séparer le précipité, on dissout celui-ci dans l'eau régale, on réduit beaucoup par évaporation, on étend, on mélange avec de l'acide tartrique et de l'ammoniaque en excès, et avec la mixture de magnésie ammoniacale, on essaie pour

arsenic; la présence de ce corps est dénotée par un précipité blanc cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Pour rechercher le zinc on précipite par l'hydrogène sulfuré une autre portion du premier liquide filtré provenant de la séparation du plomb, on filtre, on évapore fortement, afin d'expulser tout l'hydrogène sulfuré en excès ; on mélange avec une quantité d'ammoniaque suffisante pour précipiter le fer, on évapore encore, si c'est nécessaire, le liquide séparé par filtration du précipité de fer, et l'on essaie par le sulfure d'ammonium; s'il se forme un précipité blanc, c'est du *sulfure de zinc.*

Plus le plomb est pur, plus il faut en prendre pour l'essai.

Essai quantitatif. — *On dose l'argent dans le plomb* par coupellation; les plombs riches en antimoine doivent être scorifiés avec du plomb granulé, jusqu'à ce qu'on obtienne un plomb mou malléable, qui est ensuite coupellé.

Dosage de l'antimoine dans le plomb. — Le *plomb dur* préparé dans les usines est un alliage très important, qui sert pour la confection des caractères d'imprimerie; il se compose essentiellement de plomb et d'antimoine, et il renferme souvent de petites quantités de cuivre et de bismuth. On fait digérer l'alliage, divisé aussi finement que possible, avec de l'acide azotique concentré, jusqu'à ce que l'antimoine soit oxydé; on étend avec un peu d'eau, on sursature par l'ammoniaque et l'on ajoute un excès de sulfure d'ammonium jaune, dans lequel se dissout facilement le sulfure d'antimoine. On laisse digérer la masse pendant longtemps dans le ballon, en ayant soin de chauffer vers la fin presque jusqu'à l'ébullition; on bouche alors le ballon, on laisse reposer pendant longtemps, jusqu'à ce que le précipité se soit déposé; celui-ci doit être d'un noir pur, tandis que le liquide surnageant est jaune. Si ces deux conditions n'existent pas, il faut encore ajouter du sulfure d'ammonium jaune et laisser digérer. Après refroidissement, on filtre pour séparer le sulfure de plomb (ainsi que les sulfures de cuivre et de bismuth), on lave à l'eau froide, puis on décompose le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, que l'on ajoute goutte à goutte, en agitant jusqu'à réaction acide faible; on couvre, et on laisse digérer à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu. Après refroidissement, on verse sur un filtre desséché à 120°, on lave le précipité d'abord avec de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau froide, et on le dessèche à 120° jusqu'à poids constant.

Ce précipité ainsi recueilli sur le filtre n'est pas du trisulfure d'antimoine pur; il est généralement mélangé avec du soufre et du pentasulfure d'antimoine. On en met une partie dans un creuset de platine taré, on repèse le filtre desséché, afin de connaître le poids de la portion de précipité qui se trouve dans le creuset, on humecte le contenu de celui-ci avec de l'acide azotique à 1,3 de densité, puis on ajoute une plus grande quantité d'acide azotique à 1,5, on couvre le creuset avec un verre de montre, on chauffe d'abord au bain marie et ensuite sur la lampe, en élevant graduellement la température jusqu'au rouge. Il reste de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine blanc, avec le poids duquel on calcule la teneur en antimoine, et l'on rapporte cette teneur à la totalité du précipité contenu dans le filtre. 100 parties d'antimoniate d'oxyde d'antimoine contiennent 79,22 parties d'antimoine (*Rammelsberg*).

La filtration du sulfure d'antimoine peut aussi être faite sur de l'amiante, dans un petit entonnoir en verre, desséché à 120° et pesé avec l'amiante.

Méthode de Streng[1]. — On dissout l'alliage réduit en poudre fine dans un mélange d'acide azotique et d'acide tartrique, où il se dissout facilement et rapidement; on précipite ensuite par l'acide sulfurique la majeure partie du plomb dans la solution un peu étendue, on filtre et l'on traite le liquide filtré comme il a été indiqué plus haut.

D'après *Varrentrapp*[2], lorsqu'on a affaire à des alliages de plomb et d'antimoine, dans lesquels ce dernier métal prédomine, il faut, avant de doser l'antimoine, commencer par les fondre avec une quantité pesée de plomb pur.

L'antimoine peut aussi être dosé très exactement de la manière suivante : On dessèche à 120° le précipité de sulfure d'antimoine mélangé avec le soufre qui s'est séparé en même temps, on le pèse, puis, dans une nacelle en porcelaine tarée, on en pèse une partie aliquote, on introduit la nacelle avec son contenu, dans un tube de verre, à travers lequel on fait passer un courant d'acide carbonique, en même temps qu'on le chauffe dans la portion où se trouve la nacelle. Lorsque tout le soufre en excès a été expulsé, le contenu de celle-ci est devenu noir; on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique, et l'on pèse de nouveau la nacelle. Le

[1] *Dingler's Journal*, t. CLI, p. 389.
[2] *Ibid.*, t. CLVIII, p. 316.

résidu consiste maintenant en trisulfure d'antimoine pur, dont on rapporte le poids à la totalité du précipité; 100 parties de trisulfure d'antimoine contiennent 70,47 parties d'antimoine métallique.

Dosage de l'antimoine en présence de l'arsenic. — Dans les méthodes qui viennent d'être indiquées, on suppose que l'arsenic (et l'étain) est absent; si cependant l'arsenic est aussi présent, il se trouve avec l'antimoine dans le liquide filtré, obtenu après digestion avec le sulfure d'ammonium; dans ce cas, on isole d'abord l'arsenic de la manière suivante. On sépare par le filtre le précipité fourni par la décomposition, au moyen de l'acide chlorhydrique, du liquide contenant les deux métaux, on le lave à l'eau froide, puis à l'aide de la fiole à jet, on le fait tomber du filtre dans un gobelet de verre et on le dissout dans l'eau régale; on concentre le plus possible cette dissolution, on ajoute de l'acide tartrique, on étend avec du chlorure d'ammonium et de l'eau, et l'on sursature par l'ammoniaque; après quoi on précipite l'arsenic par la mixture de magnésie ammoniacale; on laisse reposer le liquide pendant vingt-quatre heures, on le verse sur un filtre desséché à 100°, afin de séparer l'arséniate ammoniaco-magnésien, on lave à l'eau ammoniacale (3 parties d'eau pour 1 d'ammoniaque), jusqu'à ce que l'eau de lavage, mélangée avec de l'acide azotique et de l'azotate d'argent, ne devienne plus opalescente; on dessèche de nouveau le filtre à 100° et l'on pèse. L'arséniate ammoniaco-magnésien contient 39, 49 p. 100 d'arsenic. Dans le liquide filtré, acidifié par l'acide chlorhydrique, on précipite l'antimoine au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, et, pour le dosage du métal avec le précipité, on procède comme il a été dit précédemment.

Dosage du bismuth dans le plomb. — On dissout l'alliage dans l'acide azotique, on précipite les deux métaux en ajoutant à la solution chaude modérément étendue un excès de carbonate d'ammonium, on verse quelques gouttes d'ammoniaque caustique, on chauffe doucement, on laisse refroidir et on pèse. On dissout dans l'acide acétique les carbonates de plomb et de bismuth lavés, et dans la dissolution, versée dans un flacon muni d'un bouchon, on place une baguette de plomb pur, en ayant soin que le flacon renferme une quantité de liquide suffisante pour que le plomb soit complètement noyé, on bouche et on laisse reposer pendant douze heures en agitant de temps en temps. A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber sur un filtre le bismuth précipité sur le plomb, on le

lave, on le dissout dans l'acide azotique, et dans cette dissolution on précipite le bismuth par le carbonate d'ammonium, comme il vient d'être dit ; on filtre, on lave, on dessèche, on fait tomber le contenu du filtre dans un verre de montre, on incinère d'abord le filtre, on ajoute le précipité et l'on chauffe graduellement au rouge, jusqu'à ce que le carbonate soit transformé en oxyde ; celui-ci contient 89,65 de bismuth (*Ullgreen*).

Dosage de l'argent et du bismuth dans le plomb[1]. — On dissout l'alliage dans l'acide azotique étendu, on précipite l'argent et le plomb par l'acide chlorhydrique, en ajoutant de l'alcool, on filtre et dans le liquide filtré, on précipite le bismuth par le carbonate d'ammonium ou par le plomb. On dessèche le chlorure de plomb et le chlorure d'argent, on les scorifie, on coupelle le régule de plomb et l'on pèse le bouton d'argent (*Patera*).

Si l'on veut doser aussi le plomb, on dissout un autre échantillon pesé dans l'acide azotique, on étend fortement, on fait bouilir, on précipite avec beaucoup d'acide sulfurique, on laisse déposer, on décante, on filtre, on lave, on dessèche, on calcine et avec le précipité, on procède ensuite comme il a été indiqué précédemment à propos des essais de plomb par voie sèche et voie humide combinées (page 448). Mais il vaut mieux doser le plomb sous forme de sulfate par la méthode pondérale.

Analyse du plomb. — *Frésénius*[2] a fait connaître une méthode pour l'analyse des plombs mous et des plombs raffinés, *Hampe*[3] a également indiqué un procédé un peu différent.

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. V, p. 226.
[2] *Ibid.*, t. XI, p. 215.
[3] *Ibid.*, t. VIII, p. 118; *Zeitschr. f. das Berg- Hütten und Salinenweren in den preussischen Staate*, t. X, p. 125.

ZINC

On a ordinairement à essayer les substances suivantes :

Minerais de zinc.

1° *Smithsonite*, *zinc carbonaté*, *calamine* ($ZnCO^3$). — Ce minerai contient à l'état pur 52 p. 100 de zinc; il est incolore ou gris clair, jaune ou brun, à éclat vitreux ou nacré; dureté 5, poids spécifique 4,1 et 4,5. Au chalumeau, il perd son acide carbonique, devient jaune, puis blanc en se refroidissant; il dégage une vive lumière lorsqu'on le chauffe, mais il ne fond pas; sur le charbon dans la flamme de réduction il donne du zinc métallique, qui se volatilise immédiatement, et couvre le charbon d'un enduit blanc d'oxyde de zinc; avec le borax il donne facilement un verre jaunâtre à chaud, incolore et limpide à froid. L'oxyde calciné, humecté avec la solution de cobalt et ensuite chauffé de nouveau au rouge, prend une belle coloration verte (*vert de Rinmam*).

2° *Calamine*, *calamine siliceuse* ou *zinc oxydé siliceux* ($Zn^2SiO^4 + 2H^2O$), avec 52,5 p. 100 de zinc, et *willémite* (Zn^2SiO^4), avec 58,1 p. 100 de zinc. — Minerais incolores, blancs ou peu colorés; éclat gras ou vitreux; dureté 5 (calamine) et 4,5 (willémite); poids spécifique 3,3 à 3,5 (calamine) et 4,1 à 4,2 (willémite). Chauffée dans le tube fermé, la calamine donne de l'eau; la calamine et la willémite sont toutes deux infusibles au chalumeau; avec la solution de cobalt, la calamine prend une teinte bleue mélangée de vert.

3° La *zinconite*, *hydrozincite*, *marionite*, *Zinkblüthe*, *hydrocarbonate de zinc* ($Zn^3CO^5 + 2H^2O$), avec 57,1 p. 100 de zinc, se rencontre rarement.

4° *Zincite*, *zinc oxydé rouge*, *spartalhite*, *sterlingite* (ZnO), avec 80,2 p. 100 de zinc. — Minéral rouge de sang ou rouge hyacinthe; trait jaune orange, éclat adamantin; dureté 4 à 4,5, poids spécifique 5,4 à 5,5. Sur le charbon, avec le sel de soude, la zincite donne un enduit de zinc; avec le borax, on obtient la réaction du manganèse, parce que le minerai est toujours mélangé avec du peroxyde de manganèse et du peroxyde de fer, et c'est pour cela que la perle de borax contenant du manganèse, donne aussi dans la flamme intérieure la réaction du fer (coloration vert bouteille.)

5° *Blende*, *zinc sulfuré*, *sphalérite*, *wurtzite* (ZnS), avec 66,9 p. 100 de zinc. — Elle est toujours plus ou moins ferrugineuse, aussi sa couleur varie-t-elle du vert au jaune, au brun et au noir; elle a un éclat gras et adamantin; dureté 3,5 à 4, ; poids spécifique 3,9 à 4,2. Au chalumeau, elle décrépite avec force, chauffée dans un tube ouvert aux deux bouts, elle dégage de l'acide sulfureux et si l'on chauffe suffisamment, l'échantillon prend toujours une couleur plus claire que celle qu'il avait primitivement; sur le charbon, dans la flamme de réduction, on obtient au bout de quelque témps un enduit d'oxyde de zinc, sans que l'échantillon fonde. Si la blende contient beaucoup de cadmium, on voit apparaître, avant l'enduit blanc d'oxyde de zinc, un enduit brun rouge d'oxyde de cadmium.

On a en outre à essayer :

1° *Produits des usines*. A ce groupe appartiennent ;

a. Les *cadmies* des hauts fourneaux.

b. Les *poussières de fumée* des usines qui traitent des minerais zincifères pour d'autres métaux.

c. Les *calamines de fourneau*, produits zincifères provenant du traitement des minerais de plomb et d'argent contenant du zinc.

2° *Alliages*.

3° *Zinc du commerce*.

Essais de zinc par voie sèche.

Les essais de zinc par voie sèche sont très inexacts, et d'autant plus que la matière essayée est plus pauvre en zinc; c'est pourquoi ils ne sont plus usités.

Essai par distillation. — On calcine ou on grille 500 grammes du minerai réduit en poudre, puis on mélange avec la masse cal-

cinée 80 à 100 grammes de poudre de coke, et, si l'on a affaire à de la calamine, on ajoute 100 grammes de carbonate de sodium; on introduit le mélange dans une cornue en terre; on dispose celle-ci dans un fourneau à vent, de façon que son col fasse saillie à l'extérieur, sur le col on adapte un tuyau en terre, dont l'orifice antérieur reste ouvert et dans lequel une partie du zinc se rassemble, tandis que l'autre partie reste dans le col de la cornue, qu'il faut avoir soin de déboucher de temps en temps à l'aide d'une tige de fer. Les vapeurs du zinc non condensées qui se dégagent, brûlent avec une flamme verte lorsqu'on les allume à leur sortie du tube; on chauffe la cornue pendant plusieurs heures jusqu'au rouge blanc, et l'on maintient pendant longtemps cette température, parce que l'oxyde de zinc n'est réduit qu'au rouge blanc, et lorsqu'au bout de trois ou quatre heures environ, il ne se dégage plus de fumée par l'orifice du récipient, on n'active plus le feu, et on laisse refroidir la cornue. Maintenant on recueille tout le zinc condensé en gouttes dans le col de la cornue et dans le récipient, on le fond dans un creuset avec du flux noir sous une couche de sel marin; on coule dans une lingotière, et après refroidissement on pèse le régule.

Dans cet essai, on éprouve des pertes considérables, par suite du dégagement de zinc en vapeurs, avec les gaz de la combustion; en outre, pendant que le zinc déjà réduit passe à la distillation, une portion est réoxydée par l'acide carbonique qui se dégage en même temps, ce qui occasionne encore d'autres pertes; on pourrait corriger dans une certaine mesure l'erreur due à cette dernière cause, en procédant de la manière suivante : On recueille avec soin la poussière de zinc, c'est-à-dire le zinc métallique extrêmement divisé, mélangé avec de l'oxyde, on le dissout dans l'acide azotique, on filtre, on évapore et on chauffe le résidu au rouge ; on pèse celui-ci, et avec le poids trouvé, on calcule la teneur en zinc (100 d'oxyde de zinc contiennent 80,13 de zinc métallique); cette manière de procéder ne fait que de rendre l'essai plus long, sans le rendre beaucoup plus exact, malgré le rendement plus grand que l'on obtient.

Essai par le laiton. — Cette méthode, imaginée il y a déjà longtemps, n'est point entrée dans la pratique. On chauffait d'abord au rouge pendant une demi-heure une petite quantité du minerai calciné ou grillé avec une quantité pesée de copeaux de cuivre et un peu de poudre de charbon, puis on fondait pendant une demi-

heure et l'on calculait la teneur en zinc en retranchant du poids du laiton ainsi obtenu le poids du cuivre employé. Ce procédé était également employé pour reconnaître si un minerai pouvait convenir pour la fabrication du laiton (ancienne méthode) et si le culot obtenu présentait la couleur et la malléabilité convenables.

Plus le minerai de zinc renferme de métaux volatils (antimoine, arsenic, plomb, cadmium), moins sont exacts les résultats de l'essai.

Berthier [1] a indiqué un essai indirect, qui repose sur la volatilisation du zinc et qui est effectué sur de petites quantités de matière, 2 à 3 grammes; cette méthode donne des résultats un peu meilleurs, mais elle n'est pas non plus employée.

Essais de zinc par voie humide. — Méthodes volumétriques.

Analyses par précipitation.

Ces méthodes donnent des résultats satisfaisants pour la pratique; les deux premières méthodes sont les plus employées.

I. Dosage du zinc par le sulfure de sodium, d'après Schaffner. — Cette méthode est basée sur la précipitation à l'état de sulfure du zinc en solution ammoniacale avec une solution titrée de sulfure de sodium; on reconnaît la fin de la réaction au moyen d'un indicateur; plusieurs substances ont été proposées dans ce but, mais deux seulement ont été adoptées et sont employées dans la pratique.

Pratique de l'essai. — On dissout dans l'eau régale 1/2 gramme à 1 gramme du minerai, suivant sa richesse, on évapore autant que possible l'acide en excès, on étend, on neutralise avec de l'ammoniaque et l'on sursature avec un mélange de 1 partie de carbonate d'ammonium avec 3 parties d'ammoniaque caustique, après quoi on chauffe encore pendant un quart d'heure, on filtre et on lave bien à l'eau ammoniacale; si le précipité d'hydrate de protoxyde de fer est abondant, il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et traiter cette solution comme la solution du minerai, parce que l'hydrate de protoxyde de fer entraîne avec lui beaucoup d'oxyde de zinc, qu'il est nécessaire d'en séparer. On réunit les liquides filtrés et

[1] *Traité des essais par la voie sèche*, t. II, p. 596.

on les étend à un volume déterminé exactement mesuré, à un quart de litre par exemple, puis à l'aide d'une pipette on en prend pour l'essai 100 centimètres cubes et maintenant on ajoute avec une burette une solution de sulfure de sodium dont le titre a été déterminé avec le même indicateur et en opérant sur un égal volume de liquide. Tant que le réactif, versé après que l'on a agité et laissé reposer, produit un précipité bien évident, on peut l'ajouter au commencement par centimètres cubes, ensuite par demi-centimètres cubes, mais vers la fin il ne faut le verser que goutte à goutte, en ayant soin à chaque fois de faire tournoyer le ballon, de laisser reposer et de plonger dans le liquide une baguette de verre, avec laquelle on touche le papier indicateur. Cette méthode est par conséquent une méthode à la touche, excepté cependant lorsqu'on emploie comme indicateur l'hydroxyde de fer.

On a proposé un grand nombre de réactifs pour indiquer la fin du titrage. *Schaffner*, dans l'origine, ajoutait à la solution ammoniacale quelques gouttes de perchlorure de fer, qui devenait noir dès que le sulfure de sodium se trouvait en excès; *Streng* se sert d'une bande de papier imprégnée de perchlorure de fer, *Künzel*[1] de protochlorure de nickel, *Deus*[2] de protochlorure de cobalt, *Ch. Mohr*[3] de nitroprussiate de sodium, *Fr. Mohr*[4] d'une solution alcaline de nitrate de plomb; *Schott*[5] emploie le papier satiné au carbonate de plomb qui sert à faire les cartes de visite, et *Frésénius*[6] du papier à filtrer imprégné d'acétate de plomb et ensuite traité par une solution de carbonate d'ammonium.

Terminaison de l'essai avec le papier au carbonate de plomb. — On place sur une plaque de verre un morceau de papier au carbonate de plomb, de façon que le verre déborde tout autour, on pose pardessus un morceau de papier à filtrer sec de même grandeur, et on dépose sur ce dernier une goutte du liquide à l'aide d'une baguette de verre en pressant un peu sur le papier; à chaque expérience, on soulève un peu le papier à filtrer afin d'observer la réaction produite sur le papier de plomb sous-jacent et de la comparer avec la précédente; aussitôt qu'en opérant ainsi on voit apparaître un anneau brun sur

[1] *Journal f. prakt. Chemie*, t. LXXXVIII, p. 486.
[2] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. IX, p. 465.
[3] *Dingler's Journal*, t. CXLVIII, p. 115.
[4] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édit. franç., p. 432.
[5] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. X, p. 209.
[6] *Traité d'analyse chimique quantitative*, 4e édition française, p. 859.

le papier de plomb, l'essai est terminé. Maintenant on recommence l'essai en ajoutant, en une seule fois, à une nouvelle portion de même volume de la solution de zinc, la quantité de solution de sulfure de sodium employée en premier lieu, moins 1 centimètre cube, et l'on termine l'essai en versant goutte à goutte la solution de sulfure de sodium et essayant la liqueur après chaque addition au moyen du papier de plomb. Cette expérience de contrôle ne doit pas être négligée.

Terminaison de l'essai avec l'hydrate de peroxyde de fer. — *Thum* [1] propose d'opérer de la manière suivante : On dissout 3 grammes de fer dans l'eau régale, on étend la solution à 100 centimètres cubes, et pour chaque essai on fait tomber une ou deux gouttes de cette solution dans 1 centimètre cube d'ammoniaque non étendue; chaque goutte du perchlorure de fer forme dans l'ammoniaque un flocon annulaire d'hydrate de peroxyde de fer, qu'on abandonne à lui-même pendant une minute, afin qu'il acquière son maximum de densité, et ensuite on le fait tomber dans la solution de zinc à essayer. Maintenant on titre avec le sulfure de sodium, en faisant tournoyer légèrement le ballon, jusqu'à ce que le flocon d'hydrate de peroxyde de fer prenne une coloration brune; après chaque addition de réactif, on fait tournoyer doucement le ballon et l'on attend quelques minutes. La solution de sulfure de sodium doit, pour brunir les flocons de peroxyde de fer, avoir une certaine concentration, et l'action ne se fait sentir d'une manière appréciable que lorsque la teneur en sulfure de sodium s'élève à 0 c. c. 7 par 100 centimètres cubes; alors, au bout de quelques minutes, les flocons d'hydrate de peroxyde de fer brunissent sur les bords, et ce brunissement augmente encore après quelques autres minutes, sans que le fer noircisse complètement.

C'est pourquoi il est convenable, lorsqu'on opère d'après le procédé de *Thum*, d'étendre avant le titrage les liquides aux mêmes volumes; c'est aussi ce que l'on doit faire avec la solution de zinc lors de la fixation du titre du sulfure de sodium, et, pour cette détermination de la valeur chimique, il faut employer assez de solution de zinc pour que celle-ci renferme une quantité de zinc à peu près égale à celle qui se trouve dans la solution du minerai à essayer. De cette façon, on élimine les erreurs dues à la différence

[1] *Berg- und Hüttennmännische Zeitung*, 1876, p. 225.

des volumes, et les corrections deviennent inutiles ; cependant on doit toujours s'arrêter à la même nuance de brun lors de la fixation du titre et lors de l'essai. Plus on prend de liquide pour le titrage, plus il faut de sulfure de sodium pour brunir les flocons d'oxyde de fer, et c'est pour cela que dans les usines de la Vieille-Montagne on retranche de la quantité de sulfure de sodium, par 100 centimètres cubes de liquide, 0 c. c. 7 ou 0 c. c. 5, suivant que l'on a employé comme indicateur les flocons d'hydroxyde de fer ou le papier à l'hydroxyde de fer[1].

En observant ces précautions, on peut déterminer la teneur en zinc à 0,5 pour 100 près.

Fixation du titre du sulfure de sodium. — La préparation du sulfure de sodium a déjà été indiquée au sujet de la description des essais de cuivre par la méthode de *Pelouze* (p. 323). Pour la fixation du titre, on se sert d'une solution ammoniacale de zinc de richesse connue et dont on mesure à l'aide d'une pipette un volume déterminé, de façon que sa teneur en zinc ne diffère pas beaucoup de la teneur présumée de la solution du minerai ; on l'étend de manière que son volume soit à peu près égal à celui de la solution à essayer, et l'on procède d'ailleurs comme il a été indiqué pour l'essai lui-même. Pour plus de certitude, il est toujours convenable de répéter l'expérience.

Préparation du papier de plomb. — On imbibe avec une solution d'acétate neutre de plomb un morceau de bon papier à filtrer pur, on le laisse égoutter et lorsqu'il est à demi sec, mais encore humide, on le plonge dans une solution de carbonate d'ammonium, ce qui produit à sa surface un précipité de carbonate de plomb. On dessèche ensuite le papier complètement et on le coupe en bandelettes de 10 centimètres de long sur 5 de large, que l'on conserve pour l'usage dans un flacon bien bouché.

Influence des substances étrangères sur les résultats de l'essai. — Tous les métaux solubles dans l'ammoniaque, avec ou sans couleur, qui sont également précipités par le sulfure d'ammonium, nuisent aux résultats de l'essai ; ces métaux sont : l'arsenic, dans le cas de la présence simultanée du fer (arséniate de peroxyde de fer), le cobalt, le nickel, le manganèse, le cuivre et le cadmium. Le cobalt, le nickel et le cadmium ne se trouvent jamais en grande quantité

[1] *Berg- und Hüttenmännische Zeitung*, 1876, p. 150.

dans les minerais de zinc; on peut ne pas s'occuper de la présence de ces métaux; le cuivre et l'arsenic doivent être éliminés avant le dosage du zinc, et dans ce but on fait passer dans la solution acide du minerai, pendant un temps suffisant, un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter tout l'arsenic sous forme de trisulfure, ou bien on fait d'abord bouillir la solution acide du minerai avec une dissolution d'acide sulfureux, pour réduire l'acide arsénique, et ensuite on la traite par l'hydrogène sulfuré. S'il n'y a pas d'arsenic, mais seulement du cuivre, et si le titre du sulfure de sodium a été déterminé pour le cuivre, on peut titrer d'abord pour cuivre, d'après la méthode de *Pelouze*, la solution ammoniacale contenant le zinc et du cuivre, puis dans une autre portion on détermine combien il faut de sulfure de sodium pour la précipitation du cuivre et du zinc, et, en retranchant les centimètres cubes employés pour le cuivre de ceux employés dans la seconde expérience on connaît le volume de sulfure de sodium correspondant au zinc. Mais la précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré est plus sûre et conduit à des résultats plus exacts. D'après *Thum*, on peut éliminer le manganèse en ajoutant un peu de permanganate de potassium à la solution ammoniacale de zinc; suivant *Hampe*, lorsque le manganèse se trouve en assez faible proportion et que l'on a redissous le précipité d'hydroxyde de fer dans l'*acide azotique*, ce métal reste presque tout entier avec l'hydroxyde de fer sous forme de sesquioxyde; c'est pourquoi il faut toujours redissoudre dans l'acide azotique le précipité qui se forme en premier lieu.

Stadler [1] recommande d'ajouter, avant la filtration, à la solution du minerai sursaturée par l'ammoniaque, quelques gouttes de sulfate de sodium, et cela dans le but de précipiter tout le plomb et tout le manganèse passés dans la dissolution, ainsi que la chaux et la magnésie, qui peuvent ensuite être séparées par filtration. Mais les méthodes de séparation indiquées précédemment sont plus convenables, et les terres n'exercent aucune influence sur le résultat. Lorsque la substance soumise à l'essai contient du plomb et de l'argent, ces deux métaux sont séparés lors de la dissolution et des filtrations subséquentes.

II. Dosage du zinc avec le ferrocyanure de potassium, d'après Galetti [2]. — Cette méthode repose sur la précipitation du zinc en

[1] *Journal f. prakt. Chemie*, t. XCI, p. 318.
[2] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. IV, p. 213; t. VIII, p. 135, et t. XIV, p. 189.

solution acide sous forme de ferrocyanure au moyen du ferrocyanure de potassium. De la substance à essayer on pèse 0 gr. 50, ou 1 gramme si le minerai contient moins de 25 pour 100 de zinc; on fait digérer avec de l'eau régale, après un premier traitement par l'acide azotique si l'on a affaire à de la blende, et l'on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé: on étend, on sursature par l'ammoniaque, on fait bouillir encore quelques minutes et l'on filtre pour séparer l'hydroxyde de fer. Après lavage, on acidifie le liquide filtré avec de l'acide acétique, et à l'aide d'une burette on ajoute une solution de ferrocyanure de potassium que l'on a obtenue en dissolvant dans l'eau 32 gr. 485 de prussiate jaune cristallisé et étendant à 1 litre; 100 centimètres cubes de cette dissolution correspondent exactement à 1 gramme de zinc. On titre à 40°, et après chaque addition de réactif on fait tournoyer avec soin le ballon dans lequel on opère, afin de faciliter le dépôt du précipité; on reconnaît la fin de la réaction à l'aspect laiteux que prend le liquide lorsque la solution normale se trouve en léger excès.

Il est convenable d'effectuer deux expériences, la première étant regardée comme un essai préliminaire; dans la seconde, on ajoute un peu moins de réactif qu'on en a employé la première fois, en le versant tout d'un coup, et l'on termine le titrage avec précaution. Si la solution du réactif est bien préparée, les centimètres cubes employés représentent autant de centigrammes de zinc, c'est-à-dire que, si la prise d'essai est de 1 gramme, ils indiquent immédiatement la teneur centésimale du minerai; cependant, pour plus de certitude, il est bon d'essayer la solution de ferrocyanure de potassium avec une solution de zinc de richesse connue.

D'après des indications ultérieures données par *Galetti*, on obtient de meilleurs résultats en précipitant le fer sous forme d'acétate. On mélange la solution du minerai exempte d'acide azotique avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on évapore à moitié, on étend, on précipite le fer par l'ammoniaque en grand excès, on fait bouillir et l'on ajoute de l'acide acétique, jusqu'à ce que le précipité se soit redissous. On agite, on fait bouillir pendant environ deux minutes et on ajoute encore de l'ammoniaque; on filtre, on lave avec de l'acétate de sodium et l'on acidifie très légèrement le liquide filtré avec de l'acide acétique étendu, parce qu'il faut éviter un excès un peu grand d'acide acétique (voyez aussi le dosage du cuivre d'après *Galetti* par le même procédé, p. 320).

On a aussi recommandé d'effectuer la détermination du titre et l'essai en prenant les mêmes quantités de liquide (environ 1/2 litre) et à la même température. Si le minerai renferme de la galène, il faut avant l'essai précipiter le plomb par l'acide sulfurique.

Fahlberg[1] emploie comme indicateur pour reconnaître la fin de la réaction une solution d'uranium (le cyanure de fer et d'uranium est brun et la réaction est très sensible), et dans ce cas on termine également l'analyse par un essai à la touche ; à cet effet, on dépose sur une plaque de porcelaine quelques gouttes de solution d'uranium, que l'on met en contact avec des gouttes prélevées sur la solution analysée, jusqu'à l'apparition de la coloration brune. La méthode ainsi modifiée est employée dans les usines du Harz inférieur pour les essais courants des minerais de zinc.

Galetti indique aussi un procédé pour titrer le zinc en présence de l'hydroxyde de fer, c'est-à-dire sans le séparer par le filtre ; mais il est toujours plus convenable d'effectuer cette filtration, parce que le travail est très compliqué, surtout lorsque les matières essayées renferment beaucoup de fer, comme cela a lieu quelquefois pour les blendes.

III. Dosage du zinc avec le ferricyanure de potassium d'après Kieffer. — Cette méthode est basée sur la précipitation du zinc en solution acide par le ferricyanure de potassium ; mais, comme la solution analysée se clarifie difficilement, c'est également un essai à la touche, dans lequel on emploie comme indicateur un sel de protoxyde de fer. Il faut aussi dans ce cas effectuer deux essais, le premier étant regardé comme essai préliminaire. Le procédé de *Kieffer* offre cet avantage que la présence du peroxyde de fer n'apporte aucun obstacle, parce que le ferricyanure de potassium ne produit avec les sels de peroxyde de fer qu'une coloration rouge brun sans donner de précipité ; on évite par conséquent la précipitation du peroxyde de fer et sa séparation par le filtre, mais la couleur foncée de la dissolution empêche de reconnaître s'il se forme encore un précipité lorsqu'on ajoute de petites quantités du réactif. A l'exception du peroxyde de fer, tous les autres oxydes métalliques doivent cependant être éliminés avant le titrage, parce que le ferricyanure de potassium les précipite, ce qui entraînerait l'emploi d'une trop grande quantité de liqueur titrée.

[1] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. XIII, p. 379.

IV. Dosage du zinc d'après Schwarz. — Ce procédé repose sur la décomposition du sulfure de zinc et du perchlorure de fer, en présence d'acide chlorhydrique libre, en chlorure de zinc, protochlorure de fer et soufre :

$$Fe^2Cl^6 + ZnS = 2FeCl^2 + ZnCl^2 + S.$$

On ajoute ensuite de l'acide sulfurique, on étend et l'on titre le protoxyde de fer avec le caméléon, et, comme deux atomes de fer dans un de perchlorure de fer ne chlorurent que un atome de zinc, le double poids atomique du fer est au poids atomique simple du zinc comme la quantité du fer trouvée par l'essai (m) est à la teneur en zinc cherchée (x), c'est-à-dire que

$$112 : 65 = m : x.$$

Dosage du zinc par l'analyse pondérale.

I. Méthode de Hampe [1]. — Comme les méthodes volumétriques, dans les cas les plus favorables, ne donnent la teneur en zinc qu'à 0,5 pour 100 près, et que, lors de l'achat de grandes quantités de minerais, cette différence influe beaucoup sur le prix, il faut dans ce cas, de même que lorsqu'il s'agit de doser le zinc aussi exactement que possible, avoir recours à l'analyse chimique.

Dans le laboratoire de *Clausthal*, la teneur en zinc des *blendes* est déterminée de la manière suivante : Dans un ballon, muni d'un très long col, afin d'éviter autant que possible les projections, on dissout dans l'acide azotique 1 gramme de la substance réduite en poudre fine et desséchée à 100°, on concentre fortement le liquide par évaporation, afin d'expulser tout l'acide azoteux, puis on ajoute encore 30 centimètres cubes d'acide azotique et 200 centimètres cubes d'eau, et, sans filtrer, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le précipité et la gangue insoluble, on lave et l'on traite le précipité sur le filtre avec de l'acide azotique bouillant pas trop concentré ; après avoir placé un ballon sous l'entonnoir, on perce le filtre, à l'aide de la fiole à jet on fait tomber dans le ballon tout le résidu insoluble et on lave le filtre. On con-

[1] *Zeitschrift f. das Berg- Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate*, t. XXV, p. 266.

centre fortement, on ajoute ensuite 30 centimètres cubes d'acide azotique et de l'eau, on fait encore passer un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on filtre dans le vase où l'on a recueilli le produit de la première filtration. Dans un ballon à long col on évapore par ébullition, presque jusqu'à sec, les liquides filtrés réunis ; tout l'hydrogène sulfuré est ainsi expulsé et tout le fer complètement oxydé; on sursature avec de l'ammoniaque pure, exempte de matières empyreumatiques (avec une ammoniaque contenant de ces matières, il resterait un peu de fer en dissolution), on filtre, on lave le précipité, on le dissout sur le filtre dans de l'acide azotique bouillant modérément concentré, on précipite de nouveau par l'ammoniaque, on filtre sur le même filtre et l'on répète ces opérations encore une ou deux fois, afin d'extraire tout le zinc. On acidifie les liquides filtrés réunis avec de l'acide acétique, on étend à un litre au moins, et, comme le nickel et le cobalt sont absents, on fait passer immédiatement un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures, on filtre en versant d'abord sur le filtre le liquide surnageant le précipité et ensuite celui-ci, et on lave le vase avec une dissolution d'hydrogène sulfuré contenant un peu d'acétate d'ammonium, sans employer d'autre liquide pour le lavage du précipité. Cette filtration dure cinq à six heures.

On dessèche le sulfure de zinc resté sur le filtre, et après l'avoir mélangé avec du soufre on l'introduit dans un creuset de *Rose* (voy. page 291), où on le calcine au milieu d'un courant d'hydrogène sec et pur, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent des résultats concordants.

Dans ce dosage, on évite avec intention l'emploi de l'acide chlorhydrique, parce que la présence du chlorure d'ammonium, même en quantité très petite, donnerait lieu, lors de la calcination du sulfure de zinc dans le courant d'hydrogène, à la formation de chlorure de zinc, qui se volatiliserait. On sursature par l'ammoniaque le liquide provenant de la filtration du sulfure de zinc, et on l'abandonne à lui-même pendant un jour au moins, afin de s'assurer si la précipitation du zinc a été complète; lorsqu'on redissout dans l'acide azotique le précipité d'hydroxyde de fer et qu'on précipite par l'ammoniaque, les petites quantités de manganèse qui se trouvent dans le minerai restent tout entières sur le filtre.

Chaque dosage est fait séparément par deux chimistes, et, si les deux résultats sont assez concordants, on en prend la moyenne.

On précipite deux fois par l'hydrogène sulfuré, afin de récupérer le sulfure de zinc qui lors de la première précipitation a pu être entraîné, ce qui arrive principalement en présence du cuivre. La présence de l'arsenic n'est pas nuisible, car lors du traitement par l'hydrogène sulfuré, si la liqueur est suffisamment acide, il n'entraîne pas en se précipitant de sulfure de zinc.

Suivant *Larsen* [1], lorsqu'il n'y a que du cuivre, le zinc peut être séparé complètement par une seule précipitation, si le précipité produit dans la solution des deux métaux par l'hydrogène sulfuré est lavé sur le filtre d'abord avec de l'acide chlorhydrique et ensuite avec une solution d'hydrogène sulfuré; mais alors il faut qu'il y ait plus de 0 gr. 4 de bioxyde de cuivre dans 250 centimètres cubes de solution, et il faut employer pour le lavage de l'acide chlorhydrique d'un poids spécifique 1,05, à travers lequel on a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le lavage et la filtration doivent être faits à chaud.

II. Dosage électrolytique du zinc d'après A. Riche [2]. — Le zinc en solution sulfurique ou azotique saturée par l'ammoniaque et ensuite mélangée avec un excès d'acide acétique se précipite à froid au pôle négatif (cylindre en platine). S'il y a du cuivre, ce métal est d'abord précipité dans la solution azotique ; dans la solution qui reste, on précipite ensuite le fer par l'ammoniaque, on filtre, et avec le liquide filtré on procède comme il vient d'être dit.

III. Dosage du zinc métallique dans la poussière de zinc, d'après Frésénius [3]. — La valeur de ce produit des usines, exclusivement employé comme réducteur, dépend de sa teneur en *zinc métallique*, pour la détermination de laquelle on a indiqué le procédé suivant, qui consiste à déterminer la quantité d'hydrogène qu'un certain poids de poussière de zinc fournit lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu.

On se sert pour cela de l'appareil représenté par la figure 167. *a* est un ballon de 100 centimètres cubes de capacité environ, dont le bouchon est traversé par le tube de sûreté *b* et par le petit tube *c*, adapté au réfrigérant *d*; *e* est un tube en U rempli aux deux tiers avec des petits morceaux de verre et 12 centimètres cubes d'acide

[1] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. XVII, p. 312.
[2] *Comptes rendus*, 23 juillet 1877.
[3] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 465; *Dingler's Journal*, t. CCLXXX, p. 329.

sulfurique concentré pur, et *ff* est un tube à combustion. Ce tube contient, dans la partie tournée du côté de *e*, une couche d'amiante épaisse de 12 centimètres, qui est maintenue par deux bouchons en toile de cuivre recuite d'abord dans l'air humide et ensuite dans l'air sec; par derrière l'amiante, se trouve une couche de bioxyde de cuivre granulé et calciné, qui est retenue de la même manière ; *g* est un second tube en U rempli aux deux tiers avec de petits morceaux de verre et 6 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pur ; à ce tube s'adapte un tube à chlorure de calcium *h*, communiquant lui-même avec le flacon *i* servant d'aspirateur ; *k* et *l* sont deux robinets à vis.

Pour l'essai, on procède de la manière suivante : On fait d'abord communiquer directement le tube à combustion chargé avec l'aspirateur, c'est-à-dire après avoir enlevé *g* et *h* ; on ouvre les deux robinets, on chauffe le tube à combustion au rouge dans toute sa longueur, et on le laisse refroidir dans un courant d'air sec. On introduit ensuite dans le ballon *a* une quantité de poussière de zinc exactement pesée, environ 3 grammes; on pèse le tube en U *g*, on ferme le robinet *l*, on réunit entre elles les différentes parties de l'appareil et l'on ferme *k*. Tous les joints doivent être parfaitement imperméables aux gaz.

Maintenant on chauffe au rouge la partie du tube à combustion contenant le bioxyde de cuivre, et par le tube à entonnoir *b* on verse un peu d'acide sulfurique étendu, en ouvrant *k* de façon que les bulles d'air traversent lentement l'acide sulfurique qui se trouve dans la partie *b* du tube à entonnoir. On laisse couler peu à peu de petites quantités d'acide, et vers la fin on favorise le dégagement de l'hydrogène en chauffant doucement le ballon *a*, jusqu'à ce que tout le zinc soit dissous. L'hydrogène, complètement desséché par son passage à travers *e*, brûle dans le tube à combustion en donnant de l'eau, qui est absorbée en *g*. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène et que l'appareil est refroidi, on pèse de nouveau *g*, et avec la différence de poids on calcule la teneur en zinc; 9 parties d'eau correspondent à 32,53 parties de *zinc métallique*.

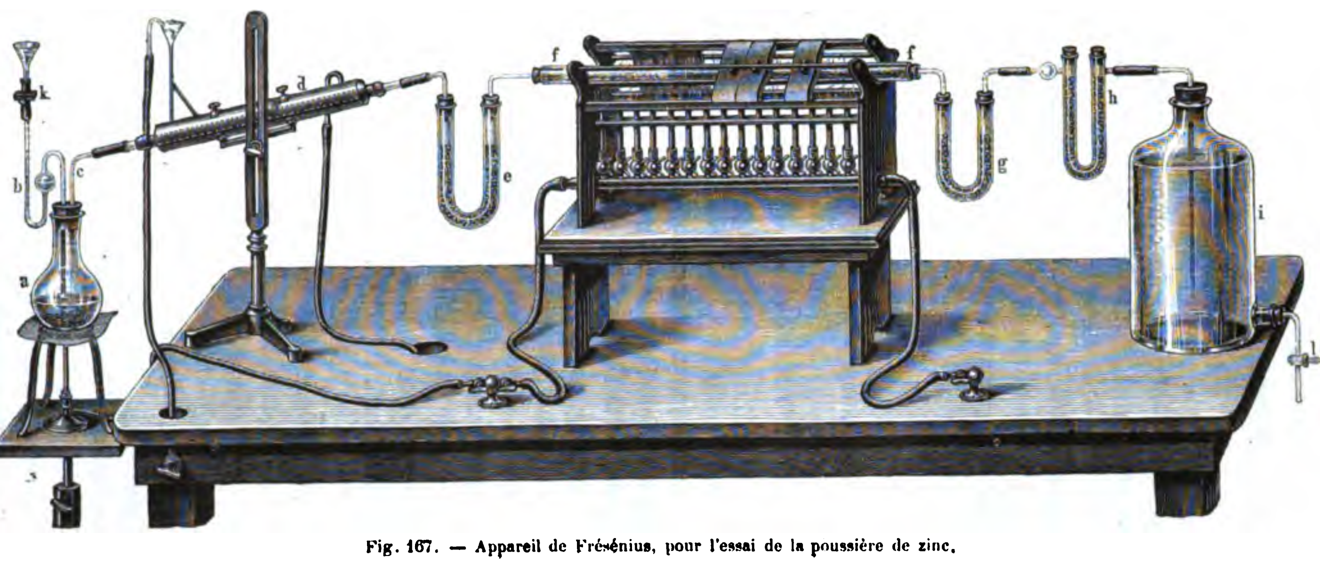


Fig. 167. — Appareil de Frésénius, pour l'essai de la poussière de zinc.

Essai du zinc.

Essai qualitatif. — Le zinc du commerce renferme ordinairement du fer, du plomb, de l'antimoine, de l'arsenic, du cadmium et du cuivre.

On dissout le métal dans de l'acide sulfurique étendu et l'on évapore à sec ; on reprend le résidu avec de l'eau légèrement acidifiée par l'acide sulfurique. S'il reste un résidu blanc cristallin, c'est l'indice de la présence du plomb.

On filtre et l'on mélange une partie du liquide filtré avec de l'ammoniaque en excès ; une coloration bleue décèle la présence du cuivre ; si en même temps il se sépare des flocons bruns, cela indique que le zinc essayé renferme du fer ; la solution primitive donne alors avec le prussiate jaune de potasse un précipité bleu (bleu de Prusse).

Dans une autre portion de la solution on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, on filtre pour séparer le précipité et on traite celui-ci sur le filtre avec du sulfure de sodium chaud ; on mélange le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique étendu, on filtre le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine, on les dissout tous les deux dans l'eau régale, on concentre fortement par évaporation, on étend, on mélange avec de l'acide tartrique, on sursature par l'ammoniaque et l'on précipite l'arsenic par la mixture de magnésie ammoniacale. Après vingt-quatre heures de repos, on filtre, et dans le liquide filtré on précipite l'*antimoine* par l'hydrogène sulfuré. Le précipité resté sur le filtre après la filtration de la solution sulfurique traitée par l'hydrogène sulfuré contient le cuivre et le cadmium ; à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber ce précipité dans un petit gobelet de verre, et on ajoute un petit morceau de cyanure de potassium, qui dissout le sulfure de cuivre et laisse le *sulfure de cadmium* jaune.

Essai quantitatif. — Pour doser le *fer* contenu dans le zinc, le procédé le plus simple est le suivant : On dissout 5 à 10 grammes du zinc dans l'acide sulfurique étendu, on réduit fortement par évaporation, puis on étend à un demi-litre, et, lorsque la solution est complètement refroidie, on titre avec une solution de caméléon dont on connaît la valeur chimique. Lorsque le zinc doit être employé

pour réduire le peroxyde de fer en protoxyde dans les essais de fer avec le caméléon, il est nécessaire de déterminer la teneur en fer du zinc.

Dosage du zinc sur le fer galvanisé[1]. — D'après *Thomas J. P. Bruce Warren*, le zinc se trouve sur le fer galvanisé sous deux états différents ; une partie forme un véritable alliage avec le fer ; l'autre partie ne fait qu'adhérer mécaniquement à cet alliage.

La première partie est celle qui est nécessaire pour protéger le fer ; elle ne peut pas être éliminée par le mercure ; elle absorbe cependant 11/7 de son poids de mercure, qu'elle perd lorsqu'on chauffe ; le zinc non allié peut être éliminé complètement par le mercure.

Pour déterminer ces deux quantités de zinc, on nettoie avec de l'acide sulfurique étendu un morceau pesé du fer galvanisé, on le plonge pendant quatre à huit heures dans du mercure, on le frotte ensuite avec soin avec un cuir mou et on le pèse de nouveau.

Maintenant on chauffe le morceau de fil pesé dans une flamme non oxydante et on pèse encore après refroidissement.

La différence entre la première et la troisième pesée représente la *quantité de zinc non allié*, et les 7/11 de la différence entre la deuxième et la troisième pesée correspondent au *zinc allié*.

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. XI, p. 105.

PLATINE

Les substances que l'on a à essayer sont :

1° Le *minerai de platine*, *platine brut*, *sable de platine*, c'est-à-dire le platine natif mélangé avec les métaux du polyxène, ou de l'or, du cuivre, du fer, du quartz et d'autres gangues, plus rarement avec du plomb et de l'argent.

2° Les *alliages de platine* et les *résidus* de l'extraction du platine.

Essais de platine par voie sèche.

MÉTHODE DE DEVILLE ET DEBRAY[1]. — Une méthode par voie sèche a été indiquée par *Deville et Debray*. On amalgame d'abord pendant plusieurs heures 10 grammes de platine brut avec de petites quantités de mercure bouillant, on lave avec du mercure pur bouillant, on chauffe l'amalgame au rouge et l'on pèse l'or restant, qui se trouve ainsi déterminé approximativement.

Pour déterminer la teneur en platine des minerais, on en mélange 50 grammes avec 50 grammes de galène et 75 grammes de plomb granulé, on fond le mélange dans un creuset, on ajoute environ 10 grammes de borax, on remue avec soin à l'aide d'un tuyau de pipe, et l'on fond jusqu'à ce qu'en agitant on ne remarque plus de grains de platine; maintenant, afin d'oxyder les métaux non nobles on introduit par portions dans le creuset, en chauffant plus fortement, 50 grammes de litharge, et on s'arrête dès qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. On laisse refroidir, on sépare la scorie du régule, dans lequel se sont rassemblés tous les métaux nobles; on nettoie le régule et à l'aide de la scie on en sépare la partie inférieure où s'est rassemblé l'*osmiure d'iridium;* la partie supé-

[1] *Dingler's Journal*, t. CLIV, p. 130.

rieure est cassante, on la pulvérise et on la pèse avec la sciure produite lors de la séparation de la partie inférieure ; on prend ensuite un poids déterminé de la poudre, environ 1/9 du tout, on coupelle deux fois successivement à haute température, parce que le bouton obtenu à la première coupellation contient toujours beaucoup de plomb, et même après la deuxième il reste encore quelques centièmes de plomb avec le platine. Maintenant on coupelle la mousse de platine avec 5 à 6 fois son poids d'argent et le plomb nécessaire ; l'augmentation du poids de l'argent ajouté fait connaître la teneur en platine, que l'on calcule ensuite pour la totalité de la poudre ; ou bien on affine le platine dans un four en chaux à la flamme du gaz oxy-hydrogène, d'après le procédé indiqué par *Deville et Debray* et employé en grand [1]. L'argent peut être séparé du platine par ébullition avec de l'acide sulfurique.

La partie inférieure du régule séparée à l'aide de la scie contient aussi du platine ; pour trouver la quantité de ce métal, on la fait digérer avec dix fois son poids d'acide azotique étendu de son volume d'eau ; le plomb est ainsi dissous et éliminé ; on lave bien le résidu, on le dessèche et on le pèse, et maintenant on enlève le platine pulvérulent en le dissolvant dans l'eau régale. On décante, on lave bien et l'on pèse le résidu d'osmiure d'iridium ; la différence entre les deux pesées représente la quantité du platine. Du poids total on retranche 4 à 5 pour 100 pour les métaux du polyxène, qui se trouvent toujours dans le platine à peu près dans ces proportions (osmium, iridium, palladium et rhodium).

DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DU SABLE DANS LE PLATINE BRUT. — Dans un creuset de Hesse glacé de borax on introduit 10 grammes d'argent granulé pur, puis 2 grammes du minerai et 10 grammes de borax ; on met par-dessus un petit morceau de charbon de bois, on chauffe jusqu'à fusion complète en remuant, on laisse refroidir, on sépare le régule de la scorie et on le pèse. La différence entre le poids trouvé et 12 grammes représente les terres et les oxydes métalliques scorifiés par le borax ; tous les métaux nobles se trouvent dans l'argent.

DOSAGE DU PLATINE DANS LES RÉSIDUS DE LA PRÉPARATION DE CE MÉTAL [2]. — On fond, en remuant constamment, 50 grammes de la substance à essayer avec 200 grammes de litharge et, suivant la teneur en

[1] Voy. R. Wagner et L. Gautier, *Nouveau traité de chimie industrielle*, 2e édition française, t. I, p. 203. Paris, 1878.
[2] Wöhler, *Mineralchemie*, 1861, p. 102.

osmiure d'iridium, 50 à 100 grammes de plomb ; après le refroidissement, on sépare le régule de la scorie, on le nettoie bien avec de l'acide acétique chaud et une brosse, on élimine le plomb, le palladium et une partie du rhodium par dissolution au moyen d'acide azotique étendu, on lave bien le résidu, on le dessèche et on le pèse, et l'on fait dissoudre le platine dans l'eau régale ; ce qui reste est de l'osmiure d'iridium, qu'on lave bien, qu'on dessèche et qu'on pèse ; la différence des deux pesées représente la teneur en platine.

Essai docimasique des alliages. — *Chaudet*[1] a fait connaître un procédé qui permet de déterminer approximativement les métaux composant l'alliage. On prend pour l'essai 1/2 gramme au plus de l'alliage, et l'on élimine le cuivre présent par coupellation avec une quantité suffisante de plomb et à haute température ; la différence entre le poids de la prise d'essai et celui du bouton obtenu correspond à la *teneur en cuivre*. On peut maintenant séparer d'avec l'or de petites quantités de platine par inquartations répétées avec de l'argent ; mais s'il y a aussi de l'argent, on effectue la séparation de l'or et du platine d'avec l'argent avec l'acide sulfurique, par lequel le platine n'est pas dissous ; seulement il faut qu'il y ait un certain rapport entre les quantités d'argent et de l'alliage d'or et de platine. S'il n'y a pas d'or ou si la teneur en platine est au-dessous de 1/10, la proportion de l'argent par rapport au platine doit être comme 2 : 1 ; si l'or domine ou s'il y a autant d'or que de platine, la quantité de l'argent ne doit pas dépasser une fois 1/4 le poids de l'alliage d'or et de platine, et, s'il y a dix fois et plus de platine que d'or, on prend pour une partie d'alliage d'or et de platine une partie et demie d'argent ; au contraire pour un alliage qui contient moins de 1/10 d'or par rapport au platine, on prend pour une partie d'alliage d'or et de platine deux parties d'argent.

Lorsque la *teneur en argent* a été ainsi déterminée, on inquarte l'alliage d'or et de platine avec trois fois son poids d'argent, et l'on élimine l'argent et le platine par ébullition avec de l'acide azotique ; la pesée directe du résidu fait connaître la *teneur en or*, et la différence entre le poids de la prise d'essai et celui de l'or et de l'argent représente la *teneur en platine*.

Dans le cas de la présence du cuivre, celui-ci est déterminé, comme il a été indiqué plus haut, par la perte que l'alliage éprouve lorsqu'on le coupelle à haute température avec dix fois son poids de plomb, si dans 1000 parties, il y a moins de 200 parties de platine et 200 de

[1] *Art de l'essayeur.*

cuivre; mais, si l'alliage renferme 500 parties et plus de cuivre, et moins de 200 de platine, on prend pour la coupellation 14 et 16 fois le poids de plomb, et il faut aller jusqu'à 30 fois si la teneur en platine dépasse 200 parties, dans lequel cas on fait une seconde coupellation avec 4 parties de plomb.

Toutes les coupellations doivent être faites très chaudes; on pèse pour chacune de ces déterminations des quantités séparées, et l'on effectue des essais préliminaires, afin de déterminer l'argent d'inquartation. Dans ce but, on coupelle très chaud 1/2 gramme de l'alliage avec 1 gramme d'argent et la quantité nécessaire de plomb, on aplatit le bouton, on enroule la lamelle obtenue et l'on fait bouillir celle-ci deux fois pendant dix minutes avec de l'acide sulfurique pur à 1,85 de densité, puis on lave le résidu d'abord avec de l'acide sulfurique, ensuite avec de l'acide sulfurique étendu et enfin avec de l'eau; on le calcine et on le pèse. La quantité de l'argent d'inquartation est ainsi déterminée.

S'il n'y a pas d'argent, la perte à la coupellation fait connaître le cuivre qui peut se trouver dans l'alliage, et on détermine l'or en dissolvant le bouton de retour dans l'eau régale et précipitant la solution par le sulfate de protoxyde de fer; on trouve alors le platine par différence, s'il ne doit pas être dosé par précipitation avec le chlorure d'ammonium et l'alcool.

Essais de platine par voie humide.

Les *minerais* sont traités de la manière suivante : On fait digérer dans de l'eau régale (préparée avec 3 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique) jusqu'à décomposition complète 5 à 10 grammes des minerais, on filtre la dissolution et l'on concentre le liquide filtré, on ajoute du chlorure d'ammonium et de l'alcool, et l'on décante pour séparer le précipité de chlorure d'ammonium et de platine et de chlorure d'ammonium et d'iridium, qu'on lave à l'eau froide, qu'on dessèche, qu'on calcine légèrement et qu'on pèse. Le métal, résidu de la calcination, est mis en digestion avec de l'eau régale à la température de 50°; le platine entre seul en dissolution; de cette solution on précipite maintenant du chlorure de platine et d'ammonium, que l'on traite comme il vient d'être dit. Mais les eaux de lavage renferment encore du chlorure d'ammonium et de platine et du chlorure d'ammonium et d'iridium; en évaporant ces eaux on obtient

un résidu, qu'après calcination on traite comme le minerai brut.

Si le minerai contient de l'or, on évapore la solution après addition de chlorure d'ammonium, on dissout le chlorure d'or avec de l'alcool, de cette dissolution on précipite l'or par le sulfate de protoxyde de fer, on filtre, on dessèche et l'on coupelle avec du plomb, on calcine ensuite le résidu, traité par l'alcool, on redissout le platine dans l'eau régale, comme il a été dit précédemment, et l'on précipite par le chlorure d'ammonium.

Séparation du platine d'après W.-v. Schneider [1]. — On désagrège les minerais de platine avec de l'eau régale, on concentre fortement la dissolution afin d'éliminer l'acide azotique et l'on mélange avec une lessive de soude exempte de potasse, jusqu'à réaction fortement alcaline; on fait bouillir et l'on ajoute quelques gouttes d'alcool et d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité produit par la soude (fer, cuivre et une partie des métaux du groupe platine) se redissolve, on fait encore bouillir afin de détruire l'hypochlorite de soude qui a pris naissance, et, après avoir filtré la dissolution, si c'est nécessaire, on ne précipite que le platine sous forme de chlorure d'ammonium et de platine en ajoutant du sel ammoniac; le précipité ainsi obtenu donne après calcination une mousse de platine soluble sans résidu dans l'eau régale faible. Si l'on a employé trop peu de soude, le platine précipité n'est pas pur et il laisse, lorsqu'on le dissout, un résidu; si au contraire on ajoute trop de soude caustique et si l'on fait bouillir trop longtemps, il se forme un peu de protochlorure de platine, qui échappe à la précipitation par le chlorure d'ammonium.

Pour *analyser les monnaies de platine*, on les dissout dans l'eau régale, on filtre pour séparer le résidu contenant un peu de palladium, de rhodium et d'iridium, on fait bouillir le liquide filtré avec de la soude et de l'alcool et, après avoir redissous par l'acide chlorhydrique le précipité qui a pris naissance, on précipite le platine avec du chlorure de potassium. On lave le précipité avec une solution saturée de chlorure de potassium, on le dessèche, on le réduit dans un courant d'hydrogène, on élimine le chlorure de potassium par un lavage à l'eau et l'on pèse le platine. La solution, débarrassée à peu près complètement de platine et mélangée avec encore un peu d'acide chlorhydrique, donne, lorsqu'on la traite avec du zinc chimiquement pur, une poudre métallique facile à laver, que l'on réunit

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. VII, p. 262; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. V, suppl., p. 261.

au résidu obtenu lors de la dissolution de la monnaie. De ce résidu on enlève par l'acide azotique le cuivre et le palladium, et ensuite on dose comme plus haut les petites quantités de platine qu'il contient encore et que l'on ajoute à la quantité déjà trouvée.

Dosage du platine dans les alliages avec l'or, l'argent et le palladium, d'après Wittstein[1]. — On calcine d'abord légèrement l'alliage réduit en limaille, afin de détruire les matières organiques qui peuvent y être adhérentes, on l'introduit ensuite dans un ballon avec le double de son poids d'acide azotique à 1,33 de densité et on le laisse digérer, en ajoutant de temps en temps de petites quantités d'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouge brun; on étend la solution avec trois fois son volume d'eau, on filtre, dans le liquide filtré on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, et après avoir lavé et desséché le chlorure d'argent on le réduit avec un poids égal de carbonate de sodium calciné. On concentre fortement le liquide filtré duquel le chlorure d'argent a été séparé et avec du chlorure d'ammonium on en précipite du chlorure de platine et d'ammonium, parce qu'un peu de platine est entré en dissolution avec l'argent; on filtre; on fait bouillir le liquide filtré afin d'en expulser l'alcool, on y neutralise l'acide libre avec du carbonate de sodium et on le traite par le cyanure de mercure, qui donne un précipité de cyanure de palladium, que l'on sépare par le filtre et qu'on calcine. Si ce dernier liquide filtré paraît encore jaune, c'est qu'il renferme encore du platine, et en y introduisant une lame de zinc on précipite le platine à l'état métallique avec le mercure que contient encore la liqueur et aussi avec le cuivre et le plomb qui peuvent se trouver dans l'alliage; on élimine ces métaux en traitant la poudre noire par l'acide azotique étendu, et l'on calcine le résidu, qui est du platine.

La portion de l'alliage qui ne s'est pas dissoute lors de la digestion avec l'acide azotique et qui est restée sur le filtre contient tout l'or et la majeure partie du platine. On fait digérer ce résidu jusqu'à dissolution complète avec six fois son poids d'eau régale (préparée avec 1 d'acide azotique à 1,33 de densité et 3 d'acide chlorhydrique à 1,13), on concentre fortement la solution, on en précipite d'abord le platine comme il a été dit plus haut, puis l'or par le sulfate de protoxyde de fer, après avoir expulsé l'alcool; dans le liquide filtré contenant encore du platine on précipite ce métal par le zinc comme précédemment, et on le purifie par digestion dans l'acide azotique.

[1] *Dingler's Journal*, t. CLXXIX, p. 299.

MERCURE

Les essais de mercure ne sont effectués que par voie sèche, parce que la plupart des méthodes proposées pour la voie humide ne sont pas suffisamment simples. Les essais de mercure sont des essais par distillation.

Minerais de mercure.

Les minerais de mercure que l'on a à essayer sont les suivants :

1° Le *mercure natif*, *mercure vierge*, *mercure métallique*, se trouve dans de petites cavités de la roche qui sert de gangue aux minerais de mercure.

2° Le *mercure corné*, *mercure doux*, *calomel*, *mercure chloruré* ($HgCl$), avec 85 pour 100 de mercure; les deux minéraux qui viennent d'être nommés sont rares.

3° Le *cinabre*, *mercure sulfuré* (HgS) contient à l'état pur 86,3 pour 100 de mercure, mais ordinairement les minerais n'en renferment que quelques centièmes et très souvent de petites quantités. La *mine d'acier (Stahlerz)*, le *mercure hépatique* (*Lebererz*) et le *mercure coralliforme* (*Korallenerz*) sont des variétés de cinabre dont la pureté est altérée par des terres et des substances bitumineuses; la première variété est la plus riche. Le minerai, suivant sa teneur en cinabre pur, est plus ou moins rouge ou brun; son trait est rouge; dureté 2 à 2,5, poids spécifique 8 à 8,2. Chauffé dans un ballon, le cinabre sublime avec une couleur foncée sans se décomposer; lorsqu'on le chauffe dans un tube ouvert aux deux bouts, on obtient un dépôt métallique brillant et il se dégage de l'acide sulfureux; dans un ballon avec le carbonate de sodium on obtient un dépôt

brillant qui peut être rèuni en petits globules par frottement avec une baguette de verre. Le mercure hépatique dégage aussi de l'hydrogène sulfuré, lorsqu'on le chauffe dans un tube ouvert aux deux bouts.

4° Quelques *cuivres gris* avec différentes teneurs en mercure, qui atteignent quelquefois 17 pour 100 (Hongrie et Tyrol).

Le cuivre gris de	Iglo contient........	3,07	p. 100 de mercure.
»	Sylana contient.....	3,57	»
»	Altwasser contient...	16,59	»
»	Poratsch contient....	5,57	»
»	Poratsch contient....	0,52	»

En Hongrie, on extrait le mercure des cuivres gris, lors du grillage en tas de ces minerais, en le recueillant dans des cavités pratiquées dans la couvertures des tas.

Essais de mercure par voie sèche.

Essai par distillation. — S'il s'agit d'une substance contenant du *mercure natif*, on la chauffe simplement dans une cornue en fer ou en argile et l'on recueille le mercure qui passe à la distillation dans un récipient ou sous l'eau; si l'on a affaire à des combinaisons avec le *soufre* et le *chlore*, on les mélange avant de les chauffer avec du flux noir, du carbonate de potassium et de la farine ou avec du fer. Plus la substance est pauvre, plus il faut en prendre pour l'essai (jusqu'à 1 kilogramme), et comme ces essais sont très inexacts, il faut toujours faire en même temps plusieurs expériences et considérer la moyenne de tous les résultats comme la teneur moyenne en mercure. Le minerai, mélangé intimement avec la moitié de son poids de flux noir, est versé dans la cornue et celle-ci est placée dans un petit fourneau de galère (fig. 50, voyez page 49) ou dans un fourneau à vent (fig. 40, 41 et 42). On lute une allonge sur le bec de la cornue, on la fait plonger un peu dans l'eau ou bien on entoure son extrémité avec un morceau de toile qui est en quelque sorte le prolongement et plonge dans de l'eau contenue dans une capsule, et l'on distille au rouge, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de vapeurs. Le col de la cornue ne doit pas contenir de cinabre non décomposé; à l'aide d'une barbe de plume, on recueille les gouttes de mercure condensées dans le col et on les réunit au mercure distillé, puis on fait bouillir le tout avec de l'eau, afin de rassembler le mercure en

un seul globule, on décante l'eau, dont on absorbe les dernières portions avec du papier à filtrer, et on essuie la surface du mercure, et on pèse celui-ci.

A *Idria*, on mélange huit échantillons de 125 grammes de chaque lot de minerai avec de la chaux en poudre, on charge dans des cornues en fer et on chauffe celles-ci jusqu'à ce qu'elles soient au rouge intense, température à laquelle on regarde la distillation comme terminée; les cornues placées dans le milieu du four donnent le rendement le plus fort, et c'est pour cela que l'on ne charge pas les plus éloignées du milieu des deux côtés.

Dans les *usines particulières de la Basse-Hongrie*, on distille les cuivres gris contenant du mercure avec leur poids de limaille de fer dans des cornues en verre placées sur des têts dans un fourneau de galère; le col de chaque cornue, sans réfrigérant, débouche dans une tute et on le sépare une fois la distillation terminée; on recueille le mercure qui se trouve dans le col, on le réunit en un globule et on le pèse. Aux minerais qui ont déjà été grillés, on ajoute, outre le fer, leur poids de litharge, afin d'empêcher le verre de la cornue d'être attaqué. Les résultats des essais ne doivent pas différer de plus de 175 grammes avec des minerais offrant unè teneur en mercure de 350 grammes à 2 kilog. 625 par 56 kilogrammes.

Berthier [1] recommande de distiller le cinabre, qui renferme d'autres métaux et sulfures métalliques volatils, avec quatre ou cinq fois son poids de litharge; dans ces conditions le mercure se volatilise complètement à une température modérée, mais la cornue doit être chauffée graduellement afin qu'elle ne soit pas attaquée par la litharge avant la fin de l'essai. Lorsqu'on a affaire à des minerais très pauvres il faut, d'après le même auteur [2], en faire digérer dans l'eau régale 50 à 100 grammes, laver le résidu et évaporer la solution à sec; on broie le résidu de l'évaporation avec trois fois son poids de flux noir et un peu d'eau, on dessèche la masse et on la soumet à la distillation. L'addition de l'eau a pour but de produire entre le bichlorure de mercure et le flux noir un mélange aussi intime que possible parce que sans cela le sel de mercure se volatiliserait sans se décomposer.

Procédé de Rose [3], Erdmann et Marchand [4]. — Dans un tube de

[1] *Annales des mines*, 3e série, t. XIX, p. 706.
[2] *Ibid.*, 4e série, t. III, p. 820.
[3] *Annalen der Chemie*, t. CX, p. 546.
[4] *Journal für Prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 385.

verre fermé à un bout (fig. 168), analogue à ceux que l'on emploie pour l'analyse organique élémentaire par combustion avec le bioxyde de cuivre, on introduit d'abord en *a b* une couche de magnésite pulvérisée épaisse de 5 à 6 centimètres, puis en *b c* de la chaux fraîchement cuite, ensuite en *c d* le minerai mélangé avec un excès de chaux, puis en *d e* la chaux avec laquelle on a nettoyé le mortier où a été fait le mélange précédent, enfin en *e f* une couche de chaux pure et un tampon d'amiante. On courbe à angle obtus l'extrémité du tube et on l'étire en une pointe que, pendant l'expérience, on fait



Fig. 168. — Essai de mercure par distillation.

plonger légèrement dans de l'eau contenue dans un ballon en verre; on place le tube dans un fourneau à combustion et, sa pointe étant plongée dans l'eau renfermée dans le ballon. on le chauffe d'arrière en avant, en l'entourant de charbons ardents. Les vapeurs de mercure qui se dégagent, se condensent dans la portion recourbée du tube et dans l'eau. La distillation terminée, on coupe l'extrémité ouverte du tube en *f*, on fait tomber le mercure qui s'y trouve dans le vase en verre, on laisse déposer, on décante, on absorbe l'eau avec du papier à filtrer et l'on pèse le mercure.

Essai par amalgamation, d'après Eschka [1]. — Dans un creuset en porcelaine on mélange bien à l'aide d'une baguette de verre la matière pesée et réduite en poudre fine avec la moitié de son poids de limaille de fer, on met par-dessus le mélange une couche de limaille épaisse de 1/2 à 1 centimètre, et l'on recouvre le creuset avec un couvercle en or concave préalablement taré ; la concavité du couvercle est tournée par en haut et remplie avec de l'eau, et l'on chauffe le creuset pendant dix minutes sur une flamme de gaz ou d'alcool. Après refroidissement, on enlève le couvercle, on vide l'eau, puis on lave avec de l'alcool la convexité, qui est maintenant recouverte d'une amalgame d'or; on laisse sécher et l'on pèse. L'excès de

[1] *Œsterreich. Zeitschr. für Berg-und Hüttenwesen*, 1872, n° 9.

poids du couvercle représente le mercure ; afin de contrôler le résultat, on chauffe le couvercle au rouge sous une cheminée tirant bien et on le pèse de nouveau. Le couvercle peut toujours servir pour d'autres expériences ; pour qu'on puisse bien le refroidir, il doit être muni d'une cavité profonde, et la limaille de fer employée pour l'expérience doit être complètement débarrassée des matières grasses. On lave l'amalgame avec de l'alccool, afin d'éliminer les produits de distillation bitumineux qui rendent le mercure mat et lui donnent un vilain aspect. Lorsqu'on a affaire à des minerais riches, l'amalgame est fluide ; c'est pourquoi il faut, lors du lavage, faire bien attention à ne rien entraîner, ce qui occasionnerait une perte, et, si cela arrivait, il faudrait verser les particules métalliques détachées dans la concavité du couvercle, où elles sont absorbées par l'or. Pour ces raisons, il faut laver l'amalgame au-dessus d'une capsule en porcelaine.

On prend pour l'essai : 5 grammes des minerais à 1-10 pour 100, jusqu'à 10 grammes des minerais plus pauvres, seulement 2 grammes des minerais à 10-30 pour 100 et seulement 1 gramme des minerais plus riches.

Essais de mercure par voie humide.

Plusieurs méthodes ont été indiquées pour le *dosage volumétrique* du mercure.

Scheerer [1] précipite le mercure au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Fr. Mohr [2] réduit le bichlorure de mercure en solution alcaline au moyen d'une quantité déterminée et en excès d'un sel de protoxyde de fer (sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium), et il dose par le caméléon le protoxyde de fer non décomposé.

Hempel [3] transforme le protochlorure de mercure en biiodure, et il détermine l'iode non employé au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium.

Liebig [4] précipite le bioxyde de mercure par le phosphate de

[1] *Lehrbuch der Chemie*, t. I, p. 511.
[2] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 231.
[3] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 176.
[4] *Ibid.*, t. LXXXV, p. 289-307.

sodium, et il redissout celui-ci avec une solution titrée de sel marin.

Dosage électrolytique du mercure, d'après F.-W. Clarke [1]. — On acidifie faiblement la solution de mercure avec de l'acide sulfurique, et dans un vase en platine on la met en communication avec le pôle zinc d'une pile au chromate. Le pôle charbon, terminé par une lame de platine, plonge dans la dissolution. Une fois le mercure séparé, on aspire la dissolution à l'aide d'une pipette, on remplit le vase de platine avec de l'eau, puis on interrompt le courant; on lave le mercure précipité d'abord avec de l'eau, ensuite avec de l'alcool et enfin avec de l'éther, et on le dessèche sous la cloche d'une machine pneumatique.

Essai du mercure.

Essai qualitatif. — Le mercure fait facilement la *queue*, c'est-à-dire que, au lieu de couler en gouttelettes rondes, chaque goutte de métal s'allonge en arrière en forme de poire, et, lorsqu'on en fait couler une goutte sur du papier, il laisse une queue sur celui-ci; les métaux étrangers qu'il renferme le plus souvent sont le plomb, le cuivre, le fer et le zinc. On chauffe le mercure dans un creuset de porcelaine sous une cheminée tirant bien, jusqu'à ce qu'il se soit volatilisé, et dans le résidu ainsi obtenu on recherche les métaux qui viennent d'être nommés, en suivant les procédés déjà indiqués à propos des autres métaux.

[1] *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 1409.

ÉTAIN

Les essais d'étain sont effectués soit par voie sèche, soit par voie humide ; les premiers consistent en une fusion dissolvante et réductrice.

Les substances que l'on a à essayer sont les suivantes :

1° *Minerais.* — L'*étain oxydé, cassitérite* (SnO^2) est le seul minerai d'étain qui mérite d'être mentionné ; à l'état pur, il renferme 78,7 pour 100 d'étain, mais il est toujours mélangé avec plus ou moins de gangue et de terres ; il est brun, rougeâtre ou noir, rarement jaune clair ou rougeâtre ; il a un éclat adamantin ; son trait est incolore ; dureté 4 à 7 ; poids spécifique 6,8 à 7. Chauffé au chalumeau sur le charbon, l'étain oxydé se réduit, et la réduction est beaucoup facilitée par une addition de sel de soude ; dans le verre de borax, il se dissout très lentement en une perle incolore, qui reste limpide en se refroidissant ; le verre de borax saturé d'oxyde d'étain et refroidi perd sa limpidité lorsqu'on l'expose de nouveau au rouge, il ne reste pas rond et offre une cristallisation confuse. Humecté avec la solution de cobalt et chauffé au rouge, l'oxyde d'étain se colore en vert bleu ; cependant cette coloration ne peut être facilement observée qu'après refroidissement complet.

2° *Scories* et *crasses* de l'extraction de l'étain.

3° *Alliages*, dont la teneur en étain doit toujours être déterminée par voie humide.

4° *Etain du commerce.*

Essais d'étain par voie sèche.

Les minerais d'étain très pauvres, contenant beaucoup de gangue terreuse, doivent être préalablement réduits en poudre fine, lavés et

lévigués, et alors les résultats de l'essai de la substance ainsi enrichie sont rapportés au poids de matière brute pris pour l'essai. Les minerais enrichis ou les minerais riches peuvent être essayés par l'une des méthodes suivantes :

1° Méthode allemande. — Suivant la teneur du minerai, on en mélange intimement de 3 à 5 grammes avec 3 à 5 grammes de chaux et de spath fluor mélangés à parties égales, on introduit le tout dans un creuset brasqué, et ensuite on opère comme il a été dit à propos des essais de fer par la méthode allemande. Ou bien on mélange 5 grammes du minerai avec 15 à 20 pour 100 de poudre de charbon, on introduit le mélange dans une tute en terre réfractaire, on verse par dessus 17 grammes de flux noir, mélangés préalablement avec 1 gramme à 1 gr. 5 de borax, on couvre avec du sel marin sur lequel on met de petits morceaux de charbon, et pendant une heure on chauffe jusqu'au rouge blanc dans un fourneau à vent, on laisse refroidir et l'on sépare la scorie du régule d'étain.

2° Méthode anglaise. — On mélange 30 grammes de minerai avec un poids égal de poudre d'anthracite, puis avec du borax et du spath fluor, et l'on fond le mélange dans un creuset de graphite au fourneau à vent ; lorsque toute la masse est en fusion, on la remue avec une tige de fer, on chauffe encore pendant cinq à dix minutes, et l'on coule l'étain dans une lingotière, en retenant la scorie à l'aide d'une baguette de bois.

Les scories qui se forment dans les essais effectués par les méthodes qui viennent d'être décrites contiennent très fréquemment des grains d'étain dans leur masse; c'est pourquoi il faut concasser ces scories, les broyer, en séparer l'étain par lévigation, laver celui-ci, le dessécher et le peser avec le régule.

L'essai et le contre-essai ne doivent pas différer de plus de 1 pour 100 ; les régules doivent être blancs, brillants et malléables, et leur limaille ne doit pas être attirée par l'aimant; lorsque la surface du régule est cristalline et que celui-ci est jaune, l'étain est impur, et il en est de même lorsque le régule est cassant et qu'il est rond et rugueux.

3° Méthode de Winkler [1]. — Afin de mieux rassembler l'étain, on ajoute au minerai essayé un poids égal de bioxyde de cuivre

[1] *Berg- und Hüttenmännische Zeitung*, 1844, p. 17.

(5 grammes de chaque), et, sans mêler le minerai et le flux, on introduit le tout dans une tute en argile très réfractaire avec 15 grammes de flux noir et 1 gr. 5 à 2 grammes de borax, on couvre avec du sel marin, on place sur ce dernier un petit morceau de charbon, et l'on fond dans le moufle pendant une heure, d'abord au rouge et ensuite au rouge blanc commençant; après refroidissement, on sépare le culot de bronze d'avec la scorie et on le pèse. Du poids du culot on retranche le cuivre provenant du bioxyde de cuivre ajouté; pour connaître le poids du cuivre, on fond avec le même flux 5 grammes de bioxyde de cuivre et l'on pèse le culot obtenu.

L'oxyde d'étain est très difficilement réductible et très facilement scorifiable, parce qu'en présence des bases fortes il se comporte lui-même comme un acide ; de plus, il est volatil à haute température, et les gangues métalliques qui l'accompagnent sont aussi facilement réduites, ce qui fait que dans ce cas l'on obtient des résultats trop élevés; aussi les essais d'étain par voie sèche donnent-ils fréquemment des résultats qui s'éloignent beaucoup de la teneur réelle.

4° Méthode de Levol [1]. — On obtient les meilleurs résultats en procédant de la manière suivante : On mélange 2 grammes d'étain oxydé, grillé et purifié, si c'est nécessaire, par digestion dans l'acide chlorhydrique, avec 20 pour 100 de poudre de charbon de bois, et l'on chauffe au rouge intense pendant une heure dans un creuset de porcelaine; au bout de ce temps, l'oxyde d'étain est réduit en étain métallique ; on verse ensuite dans le creuset 0 gr. 50 à 0 gr. 75 de cyanure de potassium exempt de sulfate, on chauffe encore pendant cinq minutes environ, on laisse refroidir et l'on pèse le régule d'étain. La scorie ne contient presque pas d'étain.

Essais des scories d'étain. — On les fond dans des tutes avec du flux noir et du borax, auxquels on ajoute du verre, si l'on a affaire à des scories riches.

Voie sèche et voie humide combinées.

Les minerais d'étain contiennent fréquemment de grandes quantités de fer oxydé magnétique et d'hématite rouge, de wolfram, de pyrite ferrugineuse, de pyrite de cuivre et de pyrite arsenicale,

[1] *Polytechnische Centralblatt*, 1857, p. 466.

de galène, de blende et d'autres minéraux métalliques, qui altèrent la pureté du culot d'étain obtenu par une fusion simplement réductrice et dissolvante, parce qu'ils sont en majeure partie réduits avec l'étain; ces minerais doivent être préalablement purifiés, et c'est ce que l'on fait en les soumettant à un traitement par voie humide.

Essai des minerais d'étain contenant beaucoup de métaux étrangers. — *Procédé de Levol*[1]. — On fait digérer pendant quelques minutes à l'ébullition 5 à 20 grammes de minerai avec de l'eau régale, on lave bien le résidu, on le dessèche, on grille s'il s'est séparé beaucoup de soufre, puis on chauffe au rouge avec 1 à 4 grammes de poudre de charbon de bois dans un creuset en porcelaine placé dans le four à moufles, et ensuite on ajoute 1 gr. 5 de cyanure de potassium, et l'on fond.

On peut aussi faire digérer dans l'eau régale l'étain métallique résultant du chauffage au rouge avec le charbon, puis de cette dissolution précipiter l'étain par le zinc, laver celui-ci et le fondre en un régule avec du cyanure de potassium.

Procédé de Moissenet[2]. — On purifie les minerais pauvres par digestion dans l'eau régale, on lave le résidu, on le mélange avec 1 gramme de charbon de sucre, on couvre avec 1/2 gramme de ce même charbon et l'on chauffe le tout au fourneau à moufles dans un creuset de porcelaine ; on dissout l'étain réduit dans l'acide chlorhydrique, et de la dissolution on le précipite par le zinc, que l'on emploie sous forme d'un bouton suspendu dans le liquide à un fil de platine ; on lave l'éponge d'étain ainsi obtenue, à l'aide de la fiole à jet on la fait tomber dans une capsule de porcelaine, on décante l'eau et on absorbe le reste avec du papier à filtrer ; on comprime l'éponge d'étain à l'aide d'un pilon d'agate ou de porcelaine, on la dessèche et on la fond sous une couche de stéarine.

Essai des scories, de l'émail et des minerais contenant du wolfram. — Dans un creuset en platine, on désagrège la substance à essayer avec 8 à 12 fois son poids de sulfate acide de potassium, jusqu'à ce que tout soit fondu et en fusion tranquille, puis on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et l'on filtre la dissolution. La silice, l'acide tungstique et l'oxyde d'étain restent sur le filtre ; on les fait tomber dans un gobelet de

[1] *Polytechnische Centralblatt*, 1857, p. 466.
[2] *Comptes rendus*, t. LI, p. 205.

verre et on les met en digestion dans une lessive de soude caustique, qui dissout l'acide tungstique ; on filtre de nouveau et l'on fond le résidu desséché d'après la méthode allemande (page 489).

Essais d'étain par voie humide. Méthodes volumétriques.

Toutes les méthodes volumétriques proposées pour le dosage de l'étain sont des analyses par oxydation ; mais la méthode de *Lenssen* [1] donne seule, d'après *Mohr* [2], des résultats exacts.

DOSAGE DE L'ÉTAIN EN SOLUTION ALCALINE AVEC L'IODE, D'APRÈS LENSSEN. — Cette méthode repose sur la solubilité du protochlorure d'étain dans le carbonate et le bicarbonate de sodium, en présence d'une quantité suffisante d'un tartrate.

On dissout dans l'acide chlorhydrique, au milieu d'un courant d'acide carbonique, afin d'éviter l'oxydation, l'étain pesé réduit en poudre fine ou le métal précipité de sa solution au moyen du zinc ; pour faciliter la dissolution, on introduit dans le liquide une lame de platine, ou bien on opère dans un vase en platine. On ajoute à la dissolution du tartrate double de potassium et de sodium, puis du bicarbonate de sodium en excès ; il est convenable d'employer pour cela une dissolution contenant un mélange d'environ 1 partie de tartrate double avec 3 parties de carbonate de sodium anhydre. S'il se produit un trouble, on ajoute une plus grande quantité du mélange précédent, jusqu'à ce que tout soit dissous. Maintenant on ajoute à la solution faiblement alcaline un peu de solution d'amidon, et avec une burette on verse de la solution décime d'iode, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration bleue persistante. 1 centimètre cube de solution décime d'iode correspond à 0 gr. 0059 d'étain.

0 gr. 2 d'étain suffisent pour ce dosage.

Méthode de Pellet et Allard [3]. — Ce procédé est basé sur l'action réductrice du protochlorure d'étain ; on chauffe à l'ébullition la solution exempte de cuivre et de fer, et au liquide bouillant on ajoute une solution titrée de perchlorure de fer, jusqu'à ce que la liqueur offre une coloration brun clair ; après quoi on titre le per-

[1] *Journal f. Prakt. Chemie*, t. LXXVIII, p. 193.
[2] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édit. franç., p. 301.
[3] *Dingler's Journal*, t. CCXVI, p. 328.

chlorure de fer ajouté en excès avec une solution titrée de protochlorure d'étain (voyez *Dosage du fer avec le protochlorure d'étain*, p. 258). La méthode décrite précédemment est plus convenable.

Essai de l'étain.

L'étain renferme ordinairement les métaux étrangers suivants : fer, zinc, plomb, cuivre, bismuth, antimoine, arsenic et tungstène ; on y trouve en outre du protoxyde d'étain.

Essai qualitatif. — Lorsqu'on dissout l'étain dans l'acide azotique, il ne reste comme résidu que de l'oxyde d'étain et de l'oxyde d'antimoine ; tous les autres métaux que l'on vient de nommer se trouvent dans la dissolution. On concentre fortement la solution azotique et on l'essaie comme il suit :

A une partie de la dissolution on ajoute de l'acide sulfurique étendu, à une autre partie un grand excès d'eau ; si la liqueur se trouble et devient blanche, c'est l'indice de la présence du *plomb* dans le premier cas et du *bismuth* dans le second.

Si une partie de la solution, mélangée avec du ferrocyanure de potassium, se colore en bleu, la présence du *fer* est indiquée, et celle du *cuivre* est dénotée, si une autre partie est colorée en bleu par un excès d'ammoniaque.

Pour rechercher le *zinc*, on évapore la solution à sec, on reprend par l'eau, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre, on fait bouillir pour expulser l'hydrogène sulfuré, on ajoute de la potasse caustique jusqu'à réaction alcaline, on filtre, s'il s'est séparé des flocons d'hydrate de peroxyde de fer, et on ajoute au liquide filtré une solution d'hydrogène sulfuré ; s'il se forme un précipité blanc, c'est du sulfure de zinc.

Pour la recherche de l'*antimoine* et de l'*arsenic*, on chauffe dans un creuset de porcelaine l'étain réduit en limaille fine avec du carbonate de sodium et du salpêtre, jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille ; on dissout dans l'eau contenant un peu d'alcool (1/3), on décante sur un filtre, on fait bouillir le résidu avec une lessive de soude concentrée et l'on filtre ; s'il reste un résidu, c'est de l'*antimoniate de sodium*. On le dissout dans aussi peu que possible d'acide chlorhydrique, et l'on essaie cette dissolution par l'hydrogène sulfuré ; un précipité rouge orange dénote la

présence de l'*antimoine*. Pour être plus sûr d'avoir éliminé tout l'étain, il est bon de fondre encore une fois le résidu et de le traiter de la même manière, parce qu'il y a beaucoup d'étain et seulement très peu d'antimoine.

Maintenant on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide provenant du lavage sur le filtre de la masse fondue avec de l'eau alcoolisée ; après l'avoir fait bouillir et concentré, on filtre pour séparer les sulfures métalliques précipités, on pose le filtre sur du papier buvard, afin d'absorber la majeure partie de l'eau, on dessèche rapidement et complètement, puis on broie une partie du précipité avec un mélange à parties égales de carbonate de sodium et de cyanure de potassium, on l'introduit dans un petit tube de verre soufflé en boule à son extrémité inférieure, on verse par-dessus six parties du mélange sec et l'on chauffe sur la lampe à alcool. La boule ne doit être remplie qu'à moitié, et les réactifs ainsi que le tube doivent être parfaitement secs. S'il se produit dans le tube un dépôt métallique brillant, c'est l'indice de la présence de l'*arsenic*. On peut également faire le même essai en versant simplement la solution acidifiée dans l'appareil de *Marsh*.

Essai quantitatif. — L'antimoine, l'arsenic et le protoxyde d'étain exercent une influence très nuisible sur la malléabilité de l'étain ; c'est pourquoi nous allons indiquer ici la marche à suivre pour le dosage de ces corps.

Dosage de l'antimoine dans l'étain, d'après Gay-Lussac. — On chauffe avec de l'acide chlorhydrique environ 5 grammes de l'étain réduit en limaille fine, on ajoute par petites portions du chlorate de potassium, jusqu'à ce que la dissolution soit complète, et à la fin on verse de l'acide chlorhydrique en quantité assez grande ; on chauffe ensuite pendant longtemps cette dissolution, après y avoir placé une lamelle d'étain pur ; on lave avec de l'acide chlorhydrique modérément étendu l'antimoine précipité à l'état métallique sous forme d'une poudre noire, on jette sur un filtre pesé, on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'alcool et enfin avec de l'éther, on dessèche à 100° et l'on pèse. D'après *Classen* et *Tookey* [1], il vaut mieux précipiter l'antimoine à l'aide d'une lamelle de fer.

Dosage de l'arsenic dans l'étain métallique, d'après Gay-Lussac.

[1] *Journal f. Prakt. Chemie*, t. LXXXVIII, p. 435.

— On dissout à une douce chaleur l'étain granulé ou limé dans un mélange de 1 équivalent d'acide azotique et de 9 équivalents d'acide chlorhyrique; l'arsenic reste comme résidu à l'état pulvérulent. L'eau régale doit avoir une composition se rapprochant aussi exactement que possible de celle qui vient d'être indiquée.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans l'étain [1]. — On dissout l'étain dans l'eau régale, on verse un excès d'acide chlorhydrique, on porte à l'ébullition et l'on ajoute de l'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce que le précipité offre une couleur blanc pur et que le liquide soit devenu opalescent par le soufre séparé; l'arsenic et l'antimoine sont complètement précipités. On filtre, on dissout le précipité dans l'eau régale, et dans la dissolutlon on dose l'arsenic, d'après la méthode déjà connue, sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien, et dans le liquide provenant de la séparation de ce dernier par le filtre on dose l'antimoine (*Vohl*).

Dosage du protoxyde d'étain dans l'étain [2]. — Comme l'étain métallique ne renferme que de petites quantités de protoxyde d'étain, il faut en prendre une grande quantité pour effectuer ce dosage. On pèse exactement 10 à 12 grammes de l'étain réduit en limaille, on le fait tomber dans un grand gobelet de verre, et l'on verse par-dessus 3/4 de litre à 1 litre d'une solution de perchlorure de fer chauffée à 30°, ou bien on jette l'étain dans un vase contenant déjà le perchlorure de fer, on agite avec une baguette de verre, on couvre et l'on abandonne le tout jusqu'au lendemain dans un lieu où la température du vase ne puisse pas augmenter. Le lendemain matin, on agite de nouveau, et, si la dissolution de perchlorure de fer s'est décolorée ou est devenue vert clair et si tout l'étain n'est pas dissous, on ajoute encore du perchlorure de fer, on agite fréquemment et on attend que la dissolution soit complète. On remarque après chaque agitation que l'étain entre peu à peu en dissolution, et, lorsque tout est dissous et qu'on n'observe plus au fond du vase qu'un léger sédiment noir, on agite encore une fois, on étend avec de l'eau et on laisse reposer.

Suivant la concentration et la quantité de la solution de perchlorure de fer employée pour la décomposition, la solution est toujours plus ou moins colorée en jaune; une dissolution de 20 grammes de fer dans 1 litre de liquide est convenable. Si, après

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 240.
[2] *Œsterreisch. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen*, 1878, p. 169.

la dissolution de l'étain, la liqueur est un peu trop foncée, on peut y ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique et une quantité d'eau suffisante pour que le liquide soit suffisamment clair et que l'on puisse y apercevoir nettement les particules des oxydes métalliques séparés qui s'y trouvent en suspension. Après un long repos, le résidu se dépose au fond du vase ; on filtre, on lave bien le résidu sur le filtre avec de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et ensuite on dessèche le filtre. On incinère le filtre desséché avec son contenu dans un creuset en porcelaine, on fait tomber dans un petit gobelet de verre le résidu fortement calciné et on le fait digérer avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la partie non dissoute soit devenue aussi blanche que possible, parce qu'elle conserve toujours un léger reflet jaunâtre ; on étend, on jette sur un petit filtre, on lave bien à l'eau bouillante, on dessèche, on calcine et l'on pèse, et du poids trouvé on retranche celui de la cendre d'un filtre de même grandeur que celui qui a été employé. 100 parties du bioxyde d'étain calciné correspondent à 89,32 parties de ***protoxyde d'étain***.

Dosage du tungstène dans l'étain [1]. — Si l'étain renferme aussi du tungstène, celui-ci se trouve sous forme d'hydrate d'acide tungstique dans le résidu de la dissolution de l'étain dans le perchlorure de fer ; on dissout l'acide tungstique sur le filtre avec de l'ammoniaque chaude, on lave bien avec de l'eau et l'on a maintenant l'acide dans le liquide filtré. On verse par portions le liquide filtré ammoniacal dans un grand creuset en porcelaine taré, on évapore le liquide au bain-marie, et, après avoir couvert le creuset, on chauffe au rouge sur la lampe d'abord faiblement et ensuite fortement, on laisse refroidir et l'on pèse le creuset avec son contenu. Le poids trouvé diminué de celui du creuset représente l'acide tungstique, dont 100 parties correspondent à 79,31 parties de ***tungstène***.

Dosage du phosphore dans l'étain phosphoreux. — Lorsque l'étain renferme du phosphore, on dose ce dernier en procédant comme il a été indiqué à propos du cuivre phosphoreux (page 360).

Essai des monnaies de bronze. — On commence par déterminer approximativement le titre des monnaies au moyen d'un essai à l'aide de la pierre de touche. Dans ce but, on procède comme il suit : comme les pièces sont décapées ou oxydées à la surface, on

[1] *Œsterreichische Zeitschrift für Berg- und Huttenwesen*, 1878, p. 171.

fait d'abord une première touche, qu'on regarde comme non avenue, et ensuite une nouvelle sur la partie de la pièce déjà touchée. On peut de cette façon, avec une certaine habitude, arriver à pouvoir déterminer le titre à 1 p. 100 près.

Les touchaux qui servent pour cette expérience préliminaire sont des monnaies de bronze composées d'alliages mathématiques en proportions différentes selon les tolérances admises par la loi, et c'est en comparant la nuance des touches obtenues par les touchaux avec celles des pièces de monnaie qu'on parvient à déterminer si la pièce se trouve dans les limites de tolérance prescrites par la loi.

On procède ensuite à l'analyse complète des alliages, qui comprend deux espèces d'essais différents : le premier, la *cémentation*, s'opère par voie sèche et a pour but le dosage du zinc; le second au contraire s'effectue par voie humide et a pour objet la détermination de l'étain, du plomb et du cuivre.

Prise d'essai. — On opère en général sur trois pièces provenant de la même brève. On enlève à l'aide d'un emporte-pièce de petits cubes pris depuis la circonférence jusqu'au centre de chacune des trois pièces.

Cémentation. — On pèse exactement 1 gramme de ces petits cubes et on y ajoute 0 gr. 50 d'étain pur, afin de faciliter la cémentation, qui a pour objet la volatilisation du zinc. Le mélange de bronze et d'étain est introduit dans un petit creuset en charbon de cornue, de 25 à 30 millimètres de hauteur sur 15 millimètres de diamètre, et dont la capacité est d'environ 1/2 centimètre cube; le creuset ainsi chargé et muni de son couvercle est placé dans un petit creuset en terre, qu'on remplit complètement avec du charbon de bois en poudre et bien sec; enfin, ce dernier creuset est fermé exactement au moyen d'un lut d'argile mélangée avec de la terre à creuset, puis placé au fond du moufle d'un fourneau à coupellation. Avant de chauffer, il faut avoir soin de s'assurer que le lut est sec et sans gerçures; s'il en était autrement, le charbon brûlerait, l'alliage s'oxyderait et l'opération serait manquée. On introduit ordinairement le creuset dans le moufle, le matin avant d'allumer le fourneau, et on l'y laisse pendant toute la journée. L'opération terminée, on laisse refroidir le creuset, et on en retire le bouton cémenté, que l'on essuie et qu'on pèse, afin de connaître la perte résultant de la volatilisation du zinc. On note la perte, puis on fait une deuxième

cémentation et au besoin une troisième, jusqu'à ce qu'on ait trouvé deux fois le même poids à 1/2 millième près. La perte ainsi constatée représente la totalité du zinc et une partie du plomb contenu dans l'alliage. Afin de pouvoir déterminer la quantité exacte du zinc, il faut par suite doser : 1° le plomb restant dans le bouton de cément; 2° le plomb total contenu dans l'alliage.

Pour doser le plomb resté dans le bouton après cémentation, on dissout celui-ci dans l'eau régale, on transforme les chlorures en azotates, on sépare l'étain à l'état d'acide métastannique, puis, transformant les azotates en sulfates, on dose le plomb sous forme de sulfate. La quantité de plomb qu'on trouve dans le bouton représente en général la moitié de celle qui existait dans l'alliage. On a trouvé par exemple que la perte éprouvée par la cémentation est de 20 milligrammes; cette perte représente par conséquent 2 p. 100; admettons en outre que dans le bouton cémenté on ait trouvé 5 milligrammes de plomb, et que l'analyse faite sur l'alliage de la pièce ait donné 10 milligrammes de plomb; il est alors évident que la moitié du plomb s'est volatilisée par la cémentation et que l'alliage contient 1,5 p. 100 de zinc.

Dosage de l'étain, du plomb et du cuivre. — On dissout dans l'acide azotique pur 10 grammes du même alliage, préalablement laminé; l'étain se change en acide métastannique, tandis que le cuivre, le zinc et le plomb entrent en dissolution. On reprend par l'eau distillée et l'on recueille l'acide métastannique sur un filtre, qu'on lave avec de l'acide azotique faible, puis avec de l'eau distillée, et qu'on dessèche et calcine dans une petite capsule de porcelaine tarée, placée à l'entrée du moufle. Le poids du résidu de la calcination (SnO^2), multiplié par 0,7867, donne celui de l'étain contenu dans la monnaie. L'étain est accompagné, il est vrai, d'une petite quantité d'antimoine qui se trouve ordinairement dans l'alliage; mais la proportion de ce dernier métal est trop faible pour qu'il soit utile de la déterminer séparément.

On évapore ensuite à sec la liqueur filtrée, on y ajoute de l'acide sulfurique de façon à transformer les azotates en sulfates, puis, après avoir éliminé l'acide azotique par chauffage, on dessèche les sulfates afin d'expulser l'excès d'acide sulfurique. On reprend par l'eau, et l'on recueille sur un filtre le sulfate de plomb insoluble, puis on le dessèche, on le calcine et on le pèse; avec le poids trouvé, on calcule la quantité du plomb contenu dans l'alliage.

100 parties de sulfate de plomb renferment 68,32 parties de plomb métallique.

Le zinc, l'étain et le plomb étant ainsi déterminés, on obtient le cuivre par différence; mais on peut aussi le doser en le précipitant sous forme de sulfocyanure dans le liquide provenant de la filtration du sulfate de plomb (voy. *Essai des monnaies de nickel*).

Méthode de E. Busse[1]. — On arrose 1 gramme de l'alliage avec 6 centimètres cubes d'acide azotique à 1,5 de densité, on ajoute avec précaution 3 centimètres cubes d'eau, et l'on couvre le vase; la dissolution achevée, on chauffe à l'ébullition, on étend avec 50 centimètres cubes d'eau bouillante, on laisse déposer et l'on filtre pour séparer le *bioxyde d'étain*, qu'on lave à l'eau bouillante, qu'on dessèche et qu'on pèse; 100 parties de bioxyde d'étain contiennent 78,67 parties d'étain.

On évapore le liquide filtré, additionné d'environ 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, afin d'expulser l'acide azotique; on reprend le résidu par une solution d'acide sulfureux, on fait bouillir et l'on précipite le *cuivre* avec du sulfocyanure de potassium, puis on le dose comme il est indiqué plus loin à propos de l'essai des monnaies de nickel.

Le liquide provenant de la filtration du sulfocyanure de cuivre est additionné d'un peu d'acide azotique et concentré, puis mélangé avec de l'ammoniaque en excès; s'il se forme un précipité de *peroxyde de fer*, on le sépare par le filtre et on le pèse; on mélange ensuite la solution ammoniacale contenant le *zinc* avec du sulfure d'ammonium, on filtre, on dessèche le précipité de sulfure de zinc, et après l'avoir mélangé avec du soufre on le calcine dans un courant d'hydrogène et on le pèse.

L'*arsenic*, qui ne se trouve jamais qu'à l'état de traces, doit être recherché dans un deuxième échantillon plus grand, et l'on tient compte de sa présence lors du dosage de l'étain. On reconnaît la présence du *plomb* lors du traitement du liquide filtré provenant du dosage de l'étain : le plomb reste sous forme de sulfate insoluble lorsqu'on évapore ce liquide avec de l'acide sulfurique et qu'on reprend le résidu par l'eau.

[1] *Zeitschr. f. das Berg- Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate*, t. XXI, p. 218; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 64.

Les *monnaies de bronze* offrent la composition suivante :

Monnaies françaises.

	Cuivre.	Étain.	Zinc.
Pièces de 1, 2, 5 et 10 centimes..	95	4	1

Monnaies allemandes.

Pièces de 1 et 2 pfennings......	95	4	1

Monnaies suédoises, norwégiennes et danoises.

Pièces de 1 et 5 ores...........	95	4	1

NICKEL

Les essais de nickel sont en général d'une exécution difficile, ils sont cependant assez exacts et donnent des résultats satisfaisants

Minerais de nickel.

1° Le *nickel sulfuré*, *pyrite capillaire*, *millérite* (NiS), avec 64,8 p. 100 de nickel, est jaune de laiton ou de bronze; il est cassant; dureté 3,5; poids spécifique 5,1 à 5,3. Chauffé dans le tube ouvert aux deux bouts, il dégage de l'acide sulfureux; au chalumeau sur le charbon, il fond facilement en un globule brillant, en lançant des étincelles. Complètement grillé dans le tube de verre, le minerai est réduit sur le charbon sans entrer en fusion; la poudre métallique obtenue est magnétique. Chauffé avec le sel de soude sur le charbon, le minerai présente la même réaction; seulement la réduction est plus facile. Dans la flamme d'oxydation, la perle de borax colorée par du nickel est violette à chaud, brun rouge à froid; la perle de sel de phosphore est rougeâtre à chaud, jaune à froid. Dans la flamme de réduction, les verres de nickel réduit très divisé deviennent troubles et opaques; mais, par un chauffage prolongé, les particules métalliques se rassemblent sans fondre, et le verre devient limpide.

2° *Nickeline, nickel arsenical, kupfernickel* (Ni As), avec 44 p. 100 de nickel. Rouge cuivre, trait noir brun; dureté 5,5; poids spécifique 7,4 à 7,7.

3° *Chloanthite, nickeline blanche* (Ni As^2), avec 28,2 p. 100 de nickel. — Minéral d'un blanc de zinc dans les cassures fraîches, se ternissant facilement et devenant gris; cassant; dureté 5,5; poids

spécifique 6,4 à 6,7. Dans le tube fermé, la chloanthite fournit un sublimé d'arsenic et devient rouge cuivre; dans le tube ouvert, elle donne de l'acide arsénieux; sur le charbon, elle fond facilement, en dégageant beaucoup de fumée, en un globule métallique cassant, qui est entouré de cristaux d'acide arsénieux. Le kupfernickel se comporte de la même manière; mais dans un tube fermé il donne un sublimé.

4° *Breithauptite, nickel antimonial* (Ni Sb), avec 32,2 p. 100 de nickel. — Rouge cuivre, trait brun rouge, offre un vif éclat, dureté 5, poids spécifique 7,5. Difficilement fusible au chalumeau sur le charbon, donne sur le charbon un enduit épais d'antimoine et dans le tube ouvert un léger sublimé de même métal.

5° *Ullmannite, antimoine sulfuré nickélifère, nickelstibine* ($NiSb^2 + NiS^2$), avec 27,4 p. 100 de nickel. — Gris ou gris noir. Dureté 5, poids spécifique 6 à 6,5. Donne dans le tube ouvert de l'acide sulfureux et beaucoup de fumées d'antimoine; sur le charbon, fond en bouillonnant en un globule qui émet des fumées d'antimoine et en laissant un enduit.

6° *Gersdorffite, nickel arsénio-sulfuré, nickel gris* ($Ni\,As^2 + Ni\,S^2$) avec 35,1 de nickel. — Minerai blanc d'argent ou gris; dureté 5,5; poids spécifique 8,1. Au chalumeau, il décrépite fortement; chauffé dans le tube ouvert, il donne un sublimé brun jaunâtre de sulfure d'arsenic; dans un tube ouvert aux deux bouts, il dégage de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux; il fond sur le charbon en un globule métallique cassant.

7° *Annabergite, nickel arséniaté, nickelocre* ($Ni^3\,As^2\,O^8 + 8\,H^2\,O$), avec 29,6 p. 100 de nickel; minerai tendre, blanc vert ou vert pomme, brillant; dureté 2 à 2,5; poids spécifique 3. Chauffé dans le tube ouvert, il dégage de l'eau; il fond sur le charbon dans la flamme intérieure en un globule noir gris d'arséniure de nickel.

8° *Pyrite de fer, pyrite magnétique* et *pyrite arsenicale nickélifères.*

9° *Minerais de cobalt et de bismuth nickélifères.*

On a en outre à essayer les *produits des usines :*

1° *Scories.*

2° *Speiss* et *mattes.*

3° *Crasses* des usines et des fabriques qui travaillent le nickel.

4° *Alliages.*

5° *Nickel métallique.*

Essais de nickel par voie sèche.

C'est *Plattner* qui a indiqué la méthode à suivre pour les essais de nickel par voie sèche; lorsque la substance soumise à l'essai renferme de grandes quantités de cuivre, le dosage est inexact. L'essai comprend les opérations suivantes :

1° Le grillage;

2° Le traitement par l'arsenic;

3° Une fusion réductrice et dissolvante;

4° Une fusion dissolvante pour scorifier l'arséniure de fer;

5° Elimination de l'arsenic en excès;

6° Une fusion dissolvante pour scorifier le cobalt.

Cette méthode n'est applicable que lorsque la substance essayée ne renferme pas de cuivre ou lorsque ce dernier n'est pas en quantité plus grande que le nickel; s'il n'en est pas ainsi, le cuivre doit être préalablement éliminé par voie humide, ce qui complique beaucoup l'opération.

Les alliages ne sont pas grillés; les substances contenant des sulfates et des terres sont d'abord fondues en une matte, et celle-ci est ensuite traitée comme un minerai; mais, lorsqu'il n'y a pas assez de soufre dans la substance essayée, on y ajoute environ un gramme d'arsenic métallique en poudre, afin d'empêcher que du nickel passe dans la scorie, et ensuite on soumet ce mélange à une fusion réductrice et dissolvante pour obtenir un speiss. De la substance à essayer, dont la teneur en nickel doit être approximativement connue, on pèse une quantité suffisante pour obtenir, une fois le grillage et la fusion dissolvante effectués, un régule pesant moins de 1 gramme, qui, pour que la séparation soit complète, doit être d'autant plus léger qu'il y a plus de cobalt, parce que l'arséniure de cobalt Co^4As est plus difficilement fusible que la combinaison correspondante de nickel.

Grillage. — La substance à essayer doit être complètement grillée, c'est-à-dire que le produit du grillage ne doit contenir que des terres et des oxydes métalliques avec de petites quantités d'arséniates basiques de nickel et de cobalt.

Traitement par l'arsenic. — Cette opération préliminaire a pour but de combiner à l'arsenic les métaux contenus dans le produit du grillage, et notamment de transformer le nickel et le cobalt en arsé-

niures. A cet effet, on introduit dans une tute la substance grillée, après l'avoir mélangée avec une fois ou une fois et demie son poids d'arsenic en poudre; on couvre la tute sans la luter, on la place dans un moufle, où on la chauffe au rouge clair, jusqu'à ce que, ayant enlevé le couvercle, on n'aperçoive plus de vapeurs ou de flammes d'arsenic. Dans cette opération, les radicaux des oxydes métalliques qui ont de l'affinité pour l'arsenic se transforment en arséniures; lorsque la matière soumise à l'essai renferme de grandes quantités de cobalt, on répète l'opération, parce que le cobalt se combine à l'arsenic plus difficilement que le nickel; c'est pour cela qu'il faut, en présence d'un excès de cobalt, favoriser la combinaison en ajoutant 10 pour 100 de limaille de fer, et alors il se forme aussi de l'arséniure de fer, qui fluidifie l'arséniure de cobalt, plus difficilement fusible. Lorsqu'il y a une quantité suffisante de nickel, de fer et d'arsenic, le produit du traitement est liquide; autrement il ne se forme qu'une masse pâteuse. L'opération dure dix minutes; on place la tute au fond du moufle, et l'on met des charbons par devant, afin d'empêcher autant que possible l'accès de l'air. On aplatit les alliages qui doivent être soumis au traitement par l'arsenic, on en chauffe au rouge 0 gr. 5 avec 1 gramme d'arsenic, et l'on recommence l'opération en ajoutant encore 0 gr. 5 d'arsenic.

Fusion réductrice et dissolvante. — Maintenant, on fond dans une tute le produit du traitement précédent avec 10 à 12 grammes de flux noir et un peu de verre et de borax; lorsqu'il y a du plomb, on ajoute un fil de fer; on met une couverture de sel marin, par-dessus laquelle on place un petit morceau de charbon; la matière traitée par l'arsenic est placée au fond de la tute; on met ensuite le fil de fer et par-dessus les autres substances. Lorsque la matière essayée est pauvre en fer, mais exempte de plomb, on ajoute encore 3 à 4 p. 100 de sel marin, afin d'empêcher, lors de la fusion oxydante subséquente, la scorification du cobalt; mais il ne faut pas ajouter trop de fer, parce que ce métal enlève de l'arsenic au cobalt et au nickel, et il en résulte un culot imparfaitement fondu; s'il y a du bismuth, il faut ajouter 10 à 12 p. 100 de plomb granulé, afin de rassembler ces deux métaux en un culot suffisamment mou, qui se trouve à la partie inférieure du speiss et que l'on en sépare. De même, lorsque l'argent et l'antimoine sont présents, il faut, pour les éliminer, ajouter une quantité convenable de plomb.

Fusion dissolvante pour scorifier l'arséniure de fer. — Le speiss

obtenu, additionné de borax, est soumis sur un têt à affiner à un traitement analogue au raffinage du cuivre, traitement dans lequel, la température étant convenablement ménagée, l'arséniure de fer est dissous par le borax sous forme d'un sel de peroxyde basique, en même temps qu'une partie de l'arsenic se réduit en vapeur. Cette fusion est effectuée exactement comme il a été indiqué à propos du raffinage du cuivre; après la fusion avec environ 1 gramme de borax, le speiss commence à *écailler*, c'est-à-dire que l'arséniure de fer s'oxyde à sa surface et la couche d'oxyde formée s'enfonce au-dessus de la surface convexe du bouton métallique animé d'un mouvement continu, et c'est ce qui a lieu jusqu'à ce que tout l'arséniure de fer soit oxydé et scorifié; après quoi, le bouton devient brillant, et, lorsqu'on approche de la fin de la scorification, on commence à apercevoir sur le bord inférieur du bouton quelques parties brillantes. On retire alors le têt, on laisse le régule se solidifier et on l'éteint en le plongeant dans l'eau avec le têt. La scorie est gris foncé ou noire, et, lorsque cette fusion a été poussée trop loin, elle présente une couleur bleuâtre, due à une certaine quantité de cobalt scorifié; lorsqu'il y a trop de fer, il n'est pas complètement éliminé par une seule fusion dissolvante, et alors il faut recommencer l'opération. Il est de la plus haute importance d'effectuer la fusion à la température convenable, parce que, à une température trop basse, le bouton *gèle*, c'est-à-dire qu'il se recouvre d'une couche épaisse d'oxyde et n'écaille pas, et, à une température trop haute, il reste toujours brillant et n'écaille pas non plus.

Elimination de l'arsenic en excès. — Pour éliminer l'excès d'arsenic contenu dans le régule métallique ne contenant que de l'arsenic, du nickel et du cobalt, on le place dans un scorificatoire entre deux couches de poudre de charbon de bois, on couvre le vase et l'on chauffe au rouge dans le moufle; dans cette opération, il se forme les arséniures stables de cobalt et de nickel Co^4As et Ni^4As. On pèse le bouton calciné, on le chauffe encore au rouge de la même manière, on pèse de nouveau et l'on répète ces deux opérations, jusqu'à ce que les deux dernières pesées soient concordantes.

Fusion dissolvante et oxydante pour scorifier l'arséniure de cobalt. — Le régule d'arséniure de cobalt et de nickel pesé est soumis dans un têt à affiner, de la même manière que précédemment, à une fusion oxydante avec un gramme de borax, afin de scorifier l'arséniure de cobalt; mais il faut ici employer une température plus

élevée que pour la scorification de l'arséniure de fer. Le bouton reste maintenant brillant, la scorie est colorée en bleu, et, lorsque des écailles vert clair d'arséniate de nickel basique apparaissent sur le régule, on retire le têt, on éteint le bouton comme précédemment, on le sépare de la scorie et on le pèse. L'arséniure de nickel Ni^4 As contient 60,7 p. 100 d'arsenic; l'arséniure de cobalt, dont le poids est donné par la différence entre les deux dernières pesées, renferme 61,5 p. 100 de cobalt.

Le cobalt se scorifie plus difficilement que le fer, et, lorsqu'il y a beaucoup de cobalt, il faut répéter la fusion dissolvante. Si le bouton d'arséniure de nickel obtenu n'est pas pur, mais renferme encore du cuivre, il faut séparer le nickel d'avec ce dernier en opérant par voie humide par la méthode suivante, qui est la plus facile. On dissout dans l'eau régale l'alliage d'arsenic, de cuivre et de nickel, on précipite le nickel et le cuivre par le sulfure de sodium, on chauffe, on filtre, on lave bien, on enlève le précipité du filtre, on le redissout et l'on précipite le cuivre par le fer, on détermine le poids du cuivre, on calcule la quantité d'arséniure de cuivre Cu^6 As qu'il représente et on la retranche du poids du régule de cuivre et de nickel obtenu en dernier lieu; 100 parties en poids de cuivre donnent 139,3 parties d'arséniure de cuivre.

On prend pour les essais de nickel 0 gr. 5 des alliages, 1 gramme des minerais riches et 2 à 5 grammes des minerais pauvres.

Lorsque les substances qu'il s'agit d'essayer renferment du cuivre, la dernière fusion dissolvante doit être faite d'une manière un peu différente, parce que le cuivre sous forme d'arséniure Cu^6 As ne reste en combinaison constante que lorsqu'il est uni avec une quantité d'arséniure de nickel au moins égale. Comme *Winkler* [1] a trouvé qu'en coupellant les combinaisons arsénicales avec le sel de phosphore en ajoutant de l'or, de l'argent ou du platine, il est toujours impossible d'éviter la scorification du cuivre, il faut, pour arriver à un dosage exact du cuivre, lorsqu'on a affaire à des substances dont la *teneur en cuivre* est *plus grande* que la teneur en nickel, effectuer par voie humide la séparation du cuivre, ce que l'on fait, d'après *Winkler*, de la manière suivante : On dissout le régule et l'on précipite le cuivre de la dissolution avec un fil de fer d'après la méthode suédoise (voy. page 309), on filtre et l'on précipite par

[1] *Berg- und Hüttenmänn. Zeitung*, 1863, n° 345.

la potasse caustique le fer, le nickel et le cobalt contenus dans le liquide filtré, on filtre, on dessèche et on calcine le précipité, puis on le soumet au traitement par l'arsenic, et avec le produit de ce traitement on opère comme il a été indiqué précédemment. S'il y a beaucoup d'antimoine, on précipite par l'hydrogène sulfuré les métaux des groupes cuivre-argent et or-platine, on filtre, on fait bouillir le liquide filtré afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, on oxyde par le chlorate de potassium, et enfin on précipite le fer, le nickel et le cobalt par la potasse caustique, puis on traite le précipité comme il est dit plus haut.

Si la *teneur en cuivre* est *plus petite* que la teneur en nickel, on fait fondre sur un têt à affiner du sel de phosphore au lieu de borax, et, lorsque ce sel est en fusion tranquille et que le têt est au rouge blanc, on y introduit l'alliage d'arsenic, de cuivre et de nickel avec six à huit fois son poids d'or, après avoir enveloppé les substances dans un petit cornet de papier. On ferme le moufle afin de fondre rapidement, on ouvre ensuite un peu la porte, et on attend que le bouton de cuivre aurifère, qui éclaire avec une couleur verte, devienne brillant; pendant ce temps, le nickel descend au-dessous de la surface du bouton sous forme de petites écailles vertes d'arseniate basique de protoxyde de nickel, et il est dissous par le sel de phosphore, qui se colore en jaune. Lorsque la teneur en nickel est considérable, cette fusion doit être répétée avec de nouvelles quantités de sel de phosphore, jusqu'à ce qu'il en résulte un bouton pur et brillant, qui n'est pas rond, mais plat. On pèse le bouton; en retranchant le poids de l'or ajouté, on a la teneur en cuivre; avec le poids total du bouton, après soustraction du cuivre calculé sous forme d'arséniure $Cu^6 As$, on calcule la quantité de l'arséniure de nickel $Ni^4 As$, puis la teneur en nickel. Si l'on n'a pas ajouté assez d'or, une partie du cuivre est scorifiée; il faut tenir compte de cette circonstance, tout en ne prenant pas cependant une trop grande quantité d'or, qui donnerait un bouton trop gros.

Essais de nickel par voie humide.

Méthodes volumétriques.

Ces méthodes donnent, il est vrai, des résultats satisfaisants, mais elles ne sont pas suffisamment simples et exigent une longue pratique.

Dosage du cuivre et du nickel d'après Kuntzl [1]. — On fait digérer dans l'eau régale l'échantillon pesé, jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous ou décomposé, on évapore la solution à sec, on traite le résidu avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, on précipite le peroxyde de fer par le carbonate de baryum, on laisse déposer le précipité et on le filtre; on emploie le carbonate de baryum, parce qu'il permet de séparer le fer sans aucune trace de nickel et de cobalt. On sursature le liquide filtré par l'ammoniaque, on le chauffe dans un ballon, et à la solution chaude (voyez *Dosage du cuivre par sulfure de sodium, d'après Pelouze*, page 322) on ajoute à l'aide d'une burette une solution de sulfure de sodium, jusqu'à ce que tout le cuivre soit précipité; on reconnaît qu'il en est ainsi lorsqu'une goutte du liquide prise à l'aide d'une baguette de verre et mise en contact avec du sulfure de zinc pur et humide ne noircit plus ce dernier, car, lorsqu'il y a encore du cuivre non précipité, celui-ci enlève du soufre au sulfure de zinc humide et se colore en noir. On note les centimètres cubes employés, et maintenant on ajoute encore du sulfure de sodium, jusqu'à ce que tout le nickel soit précipité, et il en est ainsi lorsqu'une goutte du liquide colore en violet une solution de *nitroprussiate de sodium*, lorsque par conséquent le sulfure alcalin se trouve en excès; la meilleure manière de procéder pour reconnaître la fin de cette précipitation est la suivante : dans le liquide soumis à l'essai on plonge une bande de papier à filtre; le sulfure de nickel reste adhérent sur la partie inférieure de la bande, tandis que le liquide absorbé monte par capillarité vers sa partie supérieure, et avec une goutte de solution de nitroprussiate de sodium on touche alors le papier dans la partie humide où il n'adhère pas de précipité.

La solution de sulfure de sodium est étendue de telle sorte que 1 centimètre cube précipite 0 gr. 01 de nickel ou de cuivre; son titre est établi avec des solutions ammoniacales bouillantes de cuivre et de nickel, dont la teneur en ces métaux par unité de volume est connue, et avec la quantité de sulfure de sodium employé on calcule la teneur en cuivre et en nickel.

Pour préparer la solution de cuivre destinée à la fixation du titre, on se sert de cuivre précipité par voie électrique. On obtient du

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. II, p. 373.

nickel pur en sublimant du protochlorure de nickel pur et réduisant le sublimé dans un courant d'hydrogène.

DOSAGE DU NICKEL ET DU COBALT. — Si la substance soumise à l'essai contient du cobalt, celui-ci est précipité avec le nickel, et alors les résultats sont trop élevés : dans ce cas, on détermine dans un premier échantillon la teneur en cobalt d'après le procédé indiqué par *Winkler* (voy. *Cobalt*) et dans un deuxième échantillon la proportion du nickel et du cobalt, et la différence entre les deux résultats représente le nickel.

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU NICKEL. — Le nickel est dosé en même temps que le cobalt, et on le trouve par différence après le dosage du cobalt (voy. *Cobalt*). D'après les expériences faites à *Eisleben*, cette méthode convient surtout pour le dosage du nickel dans la nickeline (Kupfernickel).

Méthodes pondérales.

DOSAGE DU NICKEL ET DU COBALT DANS LES MINERAIS, LES MATTES ET LES SPEISS, D'APRÈS FRÉSÉNIUS [1]. — On réduit en poudre fine la substance à essayer et on la fait digérer dans de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien ; on évapore à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique presque jusqu'à siccité pour chasser l'excès d'acide azotique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, et l'on filtre. Si le résidu n'est pas complètement blanc, on le fond avec du bisulfate de potassium, on traite la masse fondue par l'acide chlorhydrique et par l'eau, et l'on ajoute la liqueur filtrée à la première.

La liqueur contenant alors de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante, on précipite par l'hydrogène sulfuré tous les métaux susceptibles d'être éliminés par ce réactif. Il convient de faire passer le courant de ce gaz d'abord à la température de 70° et ensuite à froid. On sépare le précipité par le filtre, et l'on chauffe le liquide filtré d'abord seul et ensuite après y avoir ajouté de l'acide azotique, afin de transformer le protoxyde de fer ou sesquioxyde. On sursature alors par l'ammoniaque, on verse sur le filtre l'hydrate impur d'oxyde de fer, on le lave, on le dissout dans l'acide chlorhydrique,

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XII, p. 70.

on étend fortement la dissolution, on ajoute du chlorure d'ammonium, puis on verse à froid une solution étendue de carbonate d'ammonium, jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler, mais sans toutefois donner de précipité. A partir de ce moment, le liquide ne doit plus s'éclaircir, il continue plutôt à se troubler davantage, sa réaction est encore nettement acide. On le chauffe maintenant jusqu'à l'ébullition; on lave d'abord par décantation le précipité de sel basique d'oxyde de fer, puis on le lave sur le filtre avec de l'eau bouillante, et l'on essaie une partie du sel de fer basique par dissolution dans l'acide chlorhydrique, précipitation nouvelle et addition de sulfure d'ammonium dans la liqueur filtrée, pour s'assurer qu'elle ne contient pas du tout de nickel. Si l'on en trouvait une petite quantité, il faudrait redissoudre tout le précipité dans l'acide chlorhydrique et séparer encore une fois l'oxyde de fer à l'état de sel basique.

Les deux ou trois liqueurs filtrées contenant le nickel et le cobalt sont alors acidifiées par de l'acide acétique et concentrées par évaporation; s'il se produit un faible précipité d'hydrate de sesquioxyde de fer ou d'alumine, on le filtre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque en excès et l'on renouvelle encore une fois cette opération. La liqueur filtrée contenant tout le nickel et le cobalt est suffisamment concentrée, additionnée de carbonate de sodium jusqu'à réaction nettement alcaline, puis d'acide acétique en excès bien marqué. On ajoute alors au liquide clair 30 à 50 centimètres cubes d'une dissolution d'acétate de sodium (1 : 10), et l'on fait passer dans le liquide chauffé à 70° un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la liqueur dégage une forte odeur de ce gaz. On filtre le précipité de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt, on le lave et on le dessèche; on concentre la liqueur filtrée par évaporation, on ajoute du sulfure d'ammonium et de l'acide acétique, et l'on obtient souvent ainsi une deuxième précipitation de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt. Il est prudent d'essayer encore une fois de la même manière la liqueur filtrée, pour être bien certain d'avoir tout le nickel et le cobalt à l'état de sulfures.

On traite alors par l'eau régale les sulfures de nickel et de cobalt desséchés, ainsi que la cendre du filtre, jusqu'à dissolution complète; on évapore à sec avec de l'acide chlorhydrique pour expulser l'acide azotique, on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique, on

filtre et l'on précipite la solution dans une grande capsule de platine, si c'est possible, avec une lessive de potasse pure. Le précipité ainsi obtenu est lavé à l'eau bouillante d'abord par décantation et ensuite sur un filtre; il est desséché, puis chauffé au rouge jusqu'à incinération complète du filtre, et enfin calciné dans un creuset de *Rose*, au milieu d'un courant d'hydrogène (voy. p. 291), jusqu'à ce que son poids demeure invariable. On traite par l'eau bouillante les métaux réduits, et, si l'eau de lavage offre une réaction alcaline ou contient du chlore ou de l'acide sulfurique (on essaiera avec une solution d'argent et une solution de baryte après acidification), il faut faire bouillir encore les métaux avec de l'eau, les calciner une seconde fois dans un courant d'hydrogène et les peser à nouveau. Maintenant, on dissout les métaux dans l'acide azotique; il reste ordinairement un petit résidu de silice; on filtre pour séparer celle-ci, qu'on lave bien et qu'on pèse. On neutralise presque complètement par l'ammoniaque la solution azotique, puis on ajoute du carbonate d'ammonium en excès; on filtre, afin d'isoler le léger précipité d'alumine et d'hydrate de sesquioxyde de fer qui se forme ordinairement, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite de la même manière, on filtre encore, on dessèche le précipité, on le calcine d'abord seul, puis dans un courant d'hydrogène, et du poids des métaux on retranche son poids ainsi que celui de la silice.

On évapore à sec les liquides ammoniacaux, on expulse les sels ammoniacaux par une chaleur modérée, on dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique mélangé avec un peu d'acide azotique, et, s'il n'y a que peu de cobalt, on sépare ce métal par le nitrite de potassium; on filtre le précipité, on le lave, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite la dissolution avec une lessive de potasse et l'on dose le cobalt comme précédemment sous forme métallique; du poids des deux métaux on retranche celui de cobalt, et la différence représente la *teneur en nickel*. Si au contraire il y a beaucoup de cobalt, on mélange la solution des chlorures métalliques avec un excès de cyanure de potassium et du liquide préalablement additionné de lessive de potasse pure, on précipite le nickel à chaud par le brome sous forme d'hydroxyde noir et on le dose également à l'état métallique, et l'on trouve par différence la *teneur en cobalt*.

Dosage du cobalt et du nickel en présence du zinc. — Dans le

procédé qui vient d'être décrit, le zinc n'est pas séparé complètement des deux métaux nickel et cobalt. Si donc il y a du zinc, on concentre fortement la liqueur chlorhydrique obtenue par dissolution des sulfures de nickel et de cobalt, on y ajoute du chlorure d'ammonium en petits cristaux, 5 grammes environ pour 0 gr. 2 d'oxyde de zinc, on dessèche au bain-marie et l'on calcine avec précaution jusqu'à ce que tout le chlorure d'ammonium et le zinc soient disparus. La calcination des chlorures de cobalt avec le chlorure d'ammonium ne fait rien perdre de ces métaux. On dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, on évapore la majeure partie de l'excès d'acide libre, on précipite par la lessive de potasse, et l'on traite le précipité comme il a été dit plus haut.

DOSAGE DU NICKEL DANS LES PYRITES ET LES MATTES, D'APRÈS S. CHENAY ET S. RICHARDS [1]. — On dissout la substance à essayer dans l'eau régale, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant un temps suffisant et l'on filtre; on fait ensuite bouillir pour expulser l'hydrogène sulfuré, et l'on ajoute de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il se produise un léger précipité persistant, puis on mélange avec de l'acide acétique jusqu'à ce que le précipité se soit redissous, on fait bouillir le liquide et l'on ajoute un excès de phosphate de sodium. On filtre pour séparer le précipité blanc de phosphate ferreux, on lave avec de l'eau bouillante contenant de l'acide acétique, on chauffe le liquide filtré à l'ébullition, et maintenant on ajoute de la potasse caustique jusqu'à ce qu'il se dégage une odeur ammoniacale bien sensible, on laisse reposer, on filtre le phosphate de nickel, on le lave, on le dissout dans l'acide sulfurique étendu, on sursature par l'ammoniaque et l'on dose le nickel par électrolyse (voyez *Cobalt*). Lorsque la substance essayée renferme plus de 3 pour 100 de nickel, il faut redissoudre le précipité de fer et le traiter comme précédemment; le phosphate de sodium doit être concentré, et il est bon de le chauffer avant de l'ajouter.

Essai du nickel.

ESSAI QUALITATIF. — La pureté du nickel est ordinairement altérée par du fer, du plomb, du cobalt, du cuivre et de l'arsenic. La déter-

[1] *Berg-und Huttenmännische Zeitung*, 1878, p. 41.

mination de la présence de l'arsenic est la plus importante, parce que ce corps rend cassants les alliages du nickel et le nickel lui-même, et les alliages du nickel renfermant de l'arsenic se ternissent très promptement à l'air et deviennent noirs. La recherche des métaux étrangers au nickel s'effectue comme il a déjà été indiqué plusieurs fois à propos de l'essai d'autres métaux.

Essai quantitatif. — Le *carbone*, dans le nickel métallique, est déterminé de la même manière que dans le fer (voyez *Fer*). On fait digérer 5 à 10 grammes du métal réduit en poudre fine dans du bichlorure de cuivre et d'ammonium; la dissolution est terminée en trois jours environ.

Essai des monnaies de nickel d'après E. Busse [1]. — On dissout 1 gramme de l'alliage réduit en limaille fine dans 10 centimètres cubes d'acide azotique à 1,18 de densité, on mélange la solution avec 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré et l'on évapore à sec; en reprenant le résidu dans un peu d'eau, le *plomb* qui peut se trouver dans l'alliage reste sous forme de sulfate insoluble. On filtre pour séparer ce dernier s'il est présent, on fait bouillir le liquide filtré avec 50 centimètres cubes de solution d'acide sulfureux et l'on ajoute une solution de 2 grammes de sulfocyanure de potassium, puis on laisse reposer pendant douze heures. On jette sur un filtre pesé le précipité de sulfocyanure de cuivre, on le lave bien à l'eau *froide*, on dessèche pendant douze heures à 110° et l'on pèse avec le filtre. 100 parties de sulfocyanure de cuivre contiennen 52,20 parties de *cuivre*.

Dans le liquide provenant de la précipitation du cuivre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter l'*arsenic*, que l'on dose soit sous forme de sulfure, soit sous forme de sel ammoniaco-magnésien. On fait bouillir le liquide filtré résultant de la séparation de l'arsenic, afin d'en expulser l'hydrogène sulfuré en excès, et on l'évapore à sec en ajoutant 10 centimètres cubes d'acide azotique; on reprend le résidu avec de l'eau acidifiée avec de l'acide sulfurique et l'on verse dans 100 centimètres cubes d'une lessive de soude à 10 pour 100 chauffée à l'ébullition dans une capsule en platine, on fait bouillir, on étend avec de l'eau, on chauffe de nouveau à l'ébullition, on laisse déposer le précipité d'hydrate d'oxyde de nickel, on décante, on fait bouillir le résidu trois fois

[1] *Zeitschr. f. das Berg- Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate*, t. XXI, p. 218; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 53.

avec 200 centimètres cubes d'eau, on filtre, on dessèche, on calcine, puis on lave à l'eau bouillante le protoxyde de nickel calciné, on le dessèche, on le calcine et enfin on le pèse. 100 parties de protoxyde de nickel contiennent 78,67 de *nickel* métallique.

Le *fer*, qui ne manque jamais, a été précipité avec le nickel ; en redissolvant deux fois le protoxyde de nickel calciné et reprécipitant par l'ammoniaque, on peut séparer et doser le fer sous forme de peroxyde.

Lorsqu'on dissout l'alliage des monnaies de nickel, il reste souvent des paillettes noires flottant sur le liquide ; ces paillettes sont formées de *sulfure de nickel*, qui ne se dissout que lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique. S'il y a de grandes quantités de soufre, on les dose sous forme de sulfate de baryum dans un échantillon séparé d'un poids plus élevé.

Les monnaies de nickel *allemandes* de 5 et 10 pfennigs et les monnaies *belges* de 5 et 10 centimes contiennent 25 parties de nickel et 75 parties de cuivre.

Essai des alliages de cuivre et de nickel par électrolyse. — L'appareil électrolytique décrit précédemment (p. 315) et construit spécialement pour l'essai des minerais de cuivre a besoin de subir quelques modifications lorsqu'il s'agit d'analyser des alliages de cuivre et de nickel, et en particulier lorsqu'on veut doser le nickel dans le *maillechort*. En effet, dans ce dernier cas, la liqueur soumise à l'électrolyse se trouve beaucoup trop étendue ; il faut un courant très énergique pour l'épuiser complètement ; en outre, des particules métalliques se détachent du cône, et, bien qu'on puisse les recueillir et les peser à part, cela n'en constitue pas moins une cause d'erreur.

Se basant sur ces considérations, *Herpin* [1] a pensé qu'il serait préférable de prendre pour électrode le vase lui-même, et il a adopté le dispositif représenté par la figure 169. A est une capsule en platine, posée sur un trépied métallique B, et réunie au pôle négatif de la pile ; l'anode se compose d'une spirale en platine C, et on peut recouvrir le tout avec un entonnoir en verre D, afin d'éviter les projections résultant du dégagement des gaz.

L'essai est alors effectué comme il suit : Dans un ballon de 250 centimètres cubes, on dissout 1 gramme de l'alliage dans

[1] *Moniteur scientifique*, 1875, p. 41.

l'acide azotique et on évapore presque à siccité, puis on reprend par de l'eau additionnée de 4 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique. La liqueur, étendue de façon à occuper 60 à 70 centimètres cubes, est versée dans la capsule de platine préalablement pesée et

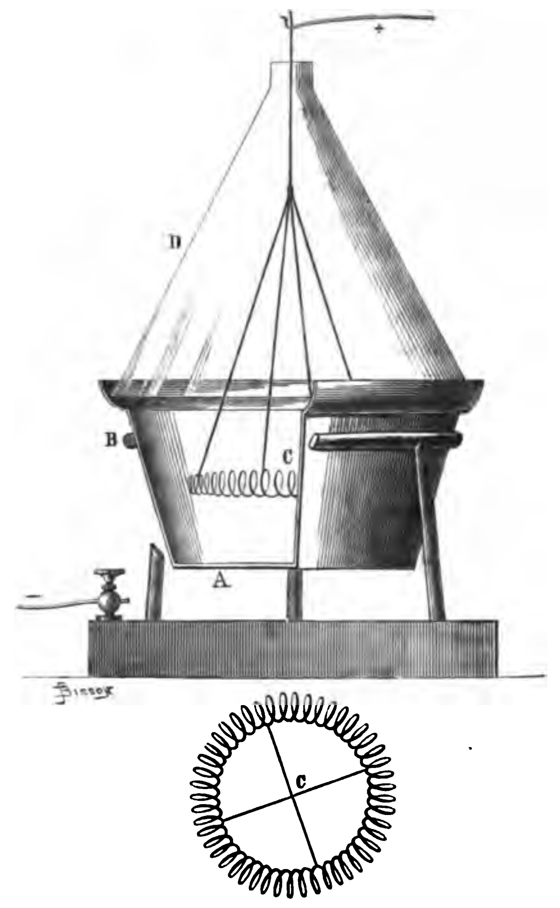


Fig. 169. — Appareil d'Herpin pour le dosage électrolytique du nickel.

soumise à l'électrolyse. Sous l'influence du courant, le cuivre seul se dépose et le nickel reste dans la liqueur acide.

Le liquide, ne contenant plus alors que du nickel, est décanté dans un ballon de même capacité que celui qui a servi pour faire la dissolution; la capsule est lavée à l'eau, puis à l'alcool, séchée et pesée de nouveau, afin d'avoir par différence le poids du cuivre déposé.

Le liquide décanté contenant le nickel, ainsi que l'alcool et l'eau provenant du lavage de la capsule, sont soumis ensemble à l'ébullition. On sature ensuite l'acide en excès, en employant d'abord du carbonate de sodium, puis de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue bleue; on verse alors le liquide dans la capsule, et on fait passer le courant jusqu'à précipitation complète du nickel, puis on décante la liqueur, on lave la capsule et on la pèse.

Si dans les alliages on rencontre des traces de plomb ou de fer, qui auraient échappé aux traitements préliminaires, on n'a pas à s'en occuper; le plomb se dépose au pôle positif, sous forme de peroxyde, pendant la séparation du cuivre; quant au fer précipité par l'ammoniaque à l'état de peroxyde, il surnage dans la liqueur, et le dosage du nickel se fait sans que les résultats soient troublés.

Lorsque c'est du maillechort (alliage de cuivre, de nickel et de zinc) qu'il s'agit d'analyser, on commence par doser et séparer le zinc par cémentation (voy. *Essai des monnaies de bronze*, page 497), et l'on traite ensuite le bouton de cémentation comme il a été dit précédemment.

Deux piles de *Bunsen*, petit modèle, sont ordinairement suffisantes pour précipiter successivement en deux ou trois heures le cuivre et ensuite le nickel.

COBALT

Le cobalt métallique n'est pas employé dans l'industrie ; mais celle-ci se sert comme couleur de son protoxyde combiné avec la silice et le silicate de potassium ou *smalt*, et dans les essais de cobalt par voie sèche il s'agit seulement de déterminer le *pouvoir colorant* des minerais soumis à l'essai et la *pureté* de la couleur obtenue avec les substances essayées.

Minerais de cobalt.

1° *Smaltine, cobalt arsenical* ($Co\,As^2$), avec 28,2 pour 100 de cobalt. — Minéral blanc de zinc ou gris, peu brillant, cassant, trait gris noir ; dureté 5,5 ; poids spécifique 6,4 à 7,3. Dans le tube fermé, la smaltine donne un léger sublimé d'arsenic métallique ; dans le tube ouvert aux deux bouts, elle fournit un sublimé d'acide arsénieux ; sur le charbon, elle fond facilement en dégageant une forte odeur d'arsenic et donne un globule cassant, gris et magnétique.

2° *Skuttérudite, pyrite tesselaire, pyrite arsenico-cobaltique* ($Co\,As^3$), avec 20 pour 100 de cobalt. — Minéral blanc d'argent rougeâtre, souvent teinté en jaunâtre, cassant ; dureté 5,5 ; poids spécifique 4,8 à 5. Chauffée dans le tube ouvert, la skuttérudite donne un abondant sublimé d'acide arsénieux, et dans le tube fermé un sublimé d'arsenic métallique ; au chalumeau sur le charbon, elle fond en un globule métallique cassant.

3° *Cobaltine, cobalt gris, arsénio-sulfure de cobalt* ($Co\,As^2 + Co\,S^2$), avec 35,5 p. 100 de cobalt. — Minéral blanc d'argent rougeâtre,

souvent teinté de gris, très brillant, cassant; trait noir gris; dureté 5,5; poids spécifique 6. Chauffée dans un tube ouvert aux deux bouts, la cobaltine dégage de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux; chauffée au rouge dans le tube fermé, elle ne donne rien; sur le charbon, elle dégage une forte odeur d'arsenic et fond en un globule gris légèrement magnétique. Fondue avec du borax, elle communique à la perle dans la flamme d'oxydation et dans la flamme de réduction une couleur bleue de smalt pur; avec beaucoup de cobalt, l'essai est presque noir, mais donne une poudre bleu de smalt.

4° *Linnéite, cobalt sulfuré, coboldine, siégénite* ($Co^3 S^4$). — Contient à l'état pur 57,9 pour 100 de cobalt; minerai blanc d'argent rougeâtre, cassant; dureté 5,5; poids spécifique 4,8 à 5. Chauffée dans un tube fermé, la linnéite donne un sublimé de soufre, et dans le tube ouvert elle dégage beaucoup d'acide sulfureux. Sur le charbon, elle fond facilement en un globule recouvert à sa surface d'une pellicule d'oxyde et magnétique. Plusieurs variétés de ce minerai contiennent plus de nickel que de cobalt.

5° *Erythrine, cobalt arséniaté, Kobaltblüthe* ($Co^3 As^2 O^8 + 8 H^2 O$), avec 29,4 pour 100 de cobalt. — Minerai d'un rouge fleur de pêcher; trait rouge pâle, tendre; dureté 2,5; poids spécifique 3. Chauffée dans le tube fermé, l'érythrine dégage de l'eau et devient bleue, et verte ou brune lorsqu'elle contient du fer; elle fond sur le charbon dans la flamme intérieure en dégageant des vapeurs d'arsenic et laisse un globule gris et cassant.

6° *Asbolane, cobalt oxydé noir.* — Contient jusqu'à 20 p. 100 de cobalt et beaucoup de peroxyde de manganèse.

7° *Minerais de nickel cobaltifères.*

Chauffés au chalumeau avec le borax, tous les minerais de cobalt donnent la réaction indiquée à propos de la cobaltine.

On a en outre à essayer des *produits d'usines*, les *speiss* notamment.

Essais de cobalt par voie sèche.

Essai pour smalt. — Cet essai consiste en une fusion dissolvante pure, dans laquelle il importe d'obtenir une dissolution aussi complète que possible de l'oxyde de cobalt contenu dans la substance

soumise à l'essai, et l'on peut en faisant cet essai déterminer quel est le pouvoir colorant de la substance grillée à un certain degré et à quel degré de grillage celle-ci produit la couleur la plus belle et la plus pure.

Dans ce but, on pèse un nombre déterminé d'échantillons de chacun 2 à 3 grammes, suivant la teneur en cobalt; on laisse un échantillon à l'état brut, mais on grille les autres en laissant chaque échantillon dans le moufle à peu près un quart d'heure de plus que le précédent, et on grille le dernier à mort, en le soumettant à plusieurs reprises à des grillages réducteurs et oxydants. Maintenant on divise chaque échantillon en deux parties, dont l'une sert pour l'essai du *pouvoir colorant* et l'autre pour celui de la *pureté de la nuance*.

Essai du pouvoir colorant. — On pèse des quantités égales de chaque échantillon grillé et on les mélange avec des quantités différentes de quartz très pur, exempt d'oxydes métalliques, calciné et réduit en poudre très fine, dont on prend de 1 à 16 fois le poids du minerai; on ajoute ensuite à chaque échantillon ainsi mélangé la moitié de son poids de carbonate de potassium pur, de façon que cette addition soit égale à la moitié du poids du minerai plus le poids du quartz; on introduit ensuite le mélange dans un petit creuset en terre et l'on fond dans le moufle, jusqu'à ce que tout se soit dissous en un verre limpide en fusion tranquille. A l'aide d'une pince, on prend dans le creuset une partie du verre, on l'étonne dans l'eau et l'on pulvérise ce petit échantillon par contusion dans un mortier d'acier bien propre, afin d'obtenir des grains anguleux, parce que les couleurs prennent par le broyage un aspect sale; on sépare la partie fine à l'aide d'un tamis, on la dépose sur une feuille de papier blanc à côté de couleurs types, on aplanit en les comprimant un peu les deux échantillons placés l'un à côté de l'autre, et par comparaison on détermine à quelle couleur type ressemble le plus l'échantillon soumis à l'essai. Plus l'échantillon dont la couleur concorde avec un certain type renferme de quartz, plus le minerai est riche, et son prix est fixé en conséquence.

Essai de la pureté de la nuance. — Maintenant on ajoute à chaque échantillon une quantité de quartz seulement égale à trois fois le poids du minerai, puis la moitié du poids du mélange en carbonate de potassium, on fond comme précédemment, on prélève un échantillon sur le verre complètement fondu, on le traite comme il a été

dit, et l'on juge quel est l'échantillon qui donne la nuance la plus belle et la plus pure, ce qui est plus facile à reconnaître avec les couleurs claires.

Pour comparer exactement les intensités de coloration, il est nécessaire que les poudres à comparer offrent un même degré de sécheresse ou d'humidité, parce que les échantillons qui sont plus humides paraissent plus foncés; il faut en outre que les grains des poudres soient de même grosseur, parce que de deux poudres du même verre celle qui est à grains fins offre une couleur plus claire que celle qui est à gros grains. Dans ce but, on dessèche d'abord complètement les deux poudres à comparer et ensuite on les abandonne à elles-mêmes en dehors de l'étuve pendant une demi-journée, afin qu'elles prennent le même degré d'humidité. Sur une planchette recouverte d'une feuille de papier blanc, on étend un peu de cette poudre, que l'on aplanit à l'aide d'une spatule bien polie, et on dépose par-dessus une petite quantité du verre type pris sur la pointe d'un couteau; avec la spatule tenue à plat, on la presse de façon à la faire pénétrer dans la poudre sous-jacente, et l'on compare les couleurs; le local dans lequel on effectue cet essai ne doit pas être éclairé directement par les rayons solaires; on répète cette expérience en déposant sur une couche de verre type un peu de la poudre à essayer et la faisant pénétrer dans celle-là de la même manière; de cette façon, les différences peuvent être facilement reconnues, mais il faut une grande habitude et un bon œil. Dans chacune de ces expériences, il faut examiner à la loupe si les grains ont bien la même grosseur, et, pour qu'il en soit ainsi, il faut passer les échantillons de poudre sur le même tamis ou les léviguer exactement de la même manière.

L'intensité de la coloration dépend de la quantité de protoxyde de cobalt qui se trouve dissoute dans le verre, et cette quantité ne dépasse pas 9 à 10 p. 100.

Mais la pureté de la couleur est influencée par la présence de quelques oxydes métalliques, parmi lesquels les protoxydes de nickel et de fer, le bioxyde de cuivre et le bioxyde de manganèse sont les plus nuisibles; le protoxyde de nickel colore le verre en violet brunâtre, et en rougeâtre lorsqu'il est en petite quantité; le protoxyde de fer lui communique une couleur vert bouteille, le sesquioxyde de manganèse une couleur violette, le bioxyde de cuivre une couleur verte, le protoxyde de cuivre une couleur

rouge. Le peroxyde de fer (qui colore les verres en jaune), le protoxyde de manganèse, les oxydes de plomb et de bismuth sont moins nuisibles. Les terres n'exerceraient de l'influence que sur l'intensité de la couleur; cependant *Ludwig* avance que la baryte rehausse la couleur, mais la nuance tire alors sur le bleu indigo, que la soude, la chaux et la magnésie diminuent beaucoup l'intensité de la couleur en la faisant tirer sur le rougeâtre, et que l'alumine ne nuit pas à la pureté de la nuance, mais à son intensité.

Pour ces raisons, les différents échantillons ne sont pas grillés pendant le même temps, parce que, en grillant faiblement, le nickel et le cuivre s'oxydent plus tard, et lors de la fusion subséquente ils sont séparés sous forme de speiss en combinaison avec l'arsenic non volatilisé; on peut détruire l'action nuisible d'une grande proportion de protoxyde de fer, en ajoutant lors de la fusion de l'acide arsénieux; il se forme alors du peroxyde de fer, dont le pouvoir colorant est plus faible, de même que le fer plus oxydable est oxydé par les oxydes inférieurs du nickel et du cuivre produits pendant le grillage, et c'est pour cela que ces métaux sont séparés sous forme de speiss en combinaison avec de l'arsenic. C'est pourquoi il ne faut pas griller trop fortement les minerais contenant du cuivre et du nickel, et l'on obtient les meilleurs verres avec les minerais purs ou ferrugineux, mais alors grillés à mort. Le cobalt oxydé noir de même que quelques sels de cobalt n'ont pas besoin d'être grillés.

Le smalt consiste essentiellement en un silicate double de protoxyde de cobalt et de potassium, toujours mélangé avec un peu de verre soluble, qui au point de vue technique en augmente la valeur; mais la teneur en verre soluble ne doit jamais s'élever beaucoup au-dessus de 1 p. 100, parce qu'autrement le smalt forme des grumeaux dans l'eau, et le verre lui-même devient trouble et offre un vilain aspect. Le smalt de bonne qualité se laisse pelotonner entre les doigts; il n'est pas sablonneux et reste inaltéré au contact des acides; lorsqu'on soumet les smalts à la lévigation, les particules les plus fines restent pendant longtemps en suspension dans l'eau, et au bout de quelque temps il se dépose une poudre tout à fait fine, de couleur plus claire et moins pure, que l'on nomme *échel*, tandis que le verre qui se dépose en premier lieu est appelé *couleur*, et celle-ci reçoit différentes désignations suivant sa teneur en cobalt et la finesse de son grain.

Essai du safre. — Sous le nom de *safre*, on désigne un mélange de minerais de cobalt grillés avec du quartz, ou les minerais de cobalt simplement grillés sans addition de quartz, lesquels sont livrés au commerce sous cette dénomination après avoir été réduits en poudre fine. Pour essayer la pureté du safre, on désagrège une quantité pesée de la substance réduite en poudre extrêmement fine avec quatre fois son poids d'un mélange à parties égales de salpêtre et de carbonate de sodium calciné; on reprend la masse fondue par l'eau chaude, on filtre, on acidifie le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on filtre pour séparer la silice qui se trouve en dissolution, et dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; après filtration du sulfate de baryum, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter l'arsenic qui se trouvait dans la dissolution sous forme d'arséniate de sodium. Avec le poids des précipités on calcule la teneur en arsenic et en acide sulfurique.

On fait digérer dans l'acide chlorhydrique le résidu du traitement par l'eau de la masse fondue, on évapore à siccité, on reprend par l'eau acidulée et l'on sépare la silice par le filtre; on sépare ensuite par voie analytique les oxydes métalliques contenus dans le liquide filtré (voyez *Dosage du nickel et du cobalt d'après Frésénius*, page 509).

Essais de cobalt par voie humide. — Méthodes volumétriques.

Précipitation du cobalt en solution chlorhydrique sous forme d'hydrate de peroxyde a l'aide du caméléon, d'après Winkler [1]. — On dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité exactement pesée de la substance à essayer, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant un temps suffisant, afin de précipiter les métaux des cinquième et sixième groupes, on fait ensuite bouillir pour expulser le chlore libre, et l'on précipite le fer par l'acétate de potassium. On filtre, on lave bien, on étend à un volume déterminé et l'on divise en plusieurs parties égales; dans une partie de la solution chauffée au voisinage de l'ébullition, on dose ensemble le nickel et le cobalt par le sulfure de sodium (voy. *Dosage volumétrique du*

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. III, p. 265 et 429.

nickel, page 507), et on contrôle le résultat par une seconde analyse; on mélange les autres portions de la liqueur avec du chlorure de baryum, afin de précipiter l'acide sulfurique qui peut se trouver présent, et, sans filtrer, on ajoute un excès de bioxyde de mercure fraîchement précipité, puis on titre avec le caméléon, jusqu'à ce que la solution prenne une couleur rouge pelure d'oignon persistante. Seul le protoxyde de cobalt est oxydé et précipité, le protoxyde de nickel reste inaltéré; le titrage du cobalt doit être fait à froid.

L'oxygène du bioxyde de mercure se substitue au chlore du sel de protoxyde de cobalt, et le cobalt est précipité par le caméléon sous forme d'hdrate de peroxyde :

$$6\,Co\,Cl^2 + 5\,Hg\,O + 2\,(K^2\,Mn\,O^4) + 11\,H^2\,O = 3\,[Co^2\,(HO)^6] + 2\,(Mn\,H^2\,O^3) + 5\,Hg\,Cl^2 + 2\,K\,Cl;$$

mais l'action du bioxyde de mercure n'est pas seulement chimique, elle est aussi mécanique; en effet, ce corps pesant et massif entraîne avec lui, lorsqu'on agite la liqueur, l'hydrate de peroxyde de cobalt finement divisé et se déposant difficilement, ce qui fait que le liquide se clarifie facilement, et d'autant plus facilement que l'on est plus près de la fin de la précipitation du cobalt.

La présence du manganèse, qui est précipité de la même manière, nuit à l'exactitude des résultats. Les acides phosphorique, arsénique, azotique et chlorhydrique empêchent la réaction; l'acide sulfurique la ralentit. L'acide acétique doit être absent.

On dissout pour l'expérience environ 1 gramme de la substance à essayer, on étend à 1/2 litre et l'on prend pour l'essai 100 cent. cubes, que l'on porte avec de l'eau à 1/2 litre environ. Lorsque la clarification de la solution est trop lente, on l'active en ajoutant une nouvelle quantité de bioxyde de mercure. On obtient la solution de caméléon avec un titre convenable en dissolvant dans un litre d'eau 5 à 6 grammes de permanganate de potassium; le titre du caméléon doit être fixé avec du cobalt pur, parce qu'il se précipite en même temps que le peroxyde de cobalt un peu de protoxyde entraîné mécaniquement, et, en employant le métal pur pour la fixation du titre, on élimine cette cause d'erreur. Pour obtenir des résultats exacts, il faut faire goutter le caméléon en remuant continuellement, et ne pas en ajouter de trop grandes quantités à la fois; aussitôt que la coloration rouge persistante de la solution s'est produite, on note la quantité de caméléon employée. Quand on abandonne la liqueur

pendant longtemps à elle-même, elle se décolore; on ne doit pas s'en préoccuper; la réaction finale est nette et précise. La solution de caméléon doit être pure, exempte de carbonate de potassium et préparée avec du permanganate cristallisé.

Préparation du cobalt métallique pur, d'après Winkler. — Dans un grand creuset en platine, muni d'un couvercle percé et d'un tube pour amener les gaz, on place un creuset en porcelaine émaillée, que l'on remplit au tiers avec du perchlorure purpuréo-cobaltique, exempt de nickel et purifié par plusieurs cristallisations; maintenant on fait passer à travers le creuset un courant rapide d'hydrogène, et l'on chauffe d'abord doucement, puis, quand la plus grande partie du chlorure d'ammonium est chassée, on chauffe plus fortement, en allant jusqu'au rouge vif. On continue de chauffer tant que de l'acide chlorhydrique se dégage du creuset, ce que l'on reconnaît à la coloration rouge bleuâtre de la flamme qui s'échappe du creuset, et on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène. La paroi du creuset en porcelaine est recouverte d'une lame mince de cobalt métallique brillant, facile à enlever et qui peut être considérée comme du cobalt absolument pur. Pour la fixation du titre du caméléon, on coupe quelques lanières de cette lame, on les dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, on étend avec de l'eau froide, on mélange avec du bioxyde de mercure lavé, et l'on titre avec le permanganate de potassium.

Préparation de bioxyde de mercure. — On précipite une solution de bichlorure de mercure par la potasse caustique, on lave bien le précipité et on le conserve à l'état humide dans un flacon.

Dosage volumétrique du cobalt en présence de l'acide arsénique[1]. — Comme on l'a dit plus haut, le dosage du cobalt d'après la méthode qui vient d'être décrite ne donne des résultats exacts qu'en l'absence de tous les oxacides, et par conséquent de l'acide arsénique; mais l'arsenic se rencontre très fréquemment avec le cobalt, et sa séparation complique beaucoup l'opération. Lorsque la substance soumise à l'essai renferme du peroxyde de fer, cela n'exerce en général aucune influence sur le résultat, et dans le cas de la présence d'acide arsénique le peroxyde de fer agit même favorablement, parce qu'après l'addition du bioxyde de mercure l'hydrate de peroxyde de fer qui se précipite se combine avec l'acide arsé-

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. VII, p. 48.

nique et rend ce dernier inactif. Si maintenant il n'y a pas dans la substance essayée une quantité de fer suffisante pour combiner tout l'acide arsénique présent, ou si l'on veut être plus sûr d'avoir éliminé tout l'acide arsénique, on ajoute à la solution essayée quelques centimètres cubes d'une solution de perchlorure de fer *exempte de protochlorure*, et suffisamment pour qu'il y ait environ 1 partie de peroxyde de fer pour 1 partie d'acide arsénique : la teneur en fer de la solution de perchlorure doit par conséquent être connue. Lorsqu'il y a un excès d'acide arsénique, lorsque, par exemple, outre l'arséniure de cobalt, la substance essayée contient beaucoup d'arséniure de nickel, il faut préalablement éliminer l'arsenic en le précipitant par l'hydrogène sulfuré.

Pour doser le cobalt en présence de beaucoup de nickel, le meilleur procédé consiste à séparer le nickel par l'azotite de potassium, à dessécher le précipité avec de l'acide chlorhydrique sans le laver beaucoup, et enfin à titrer la solution aqueuse avec le caméléon.

Méthode colorimétrique. — *Bodeman* [1] a proposé une méthode colorimétrique pour le dosage du cobalt, mais elle n'est pas employée. On peut encore consulter, relativement au dosage colorimétrique du cobalt et du nickel, le *Journal de chimie analytique de Frésénius*, t. V, p. 435 et suivantes.

Dosage du cobalt par la méthode pondérale.

DOSAGE PAR L'ÉLECTROLYSE. — D'après des expériences effectuées dans le laboratoire d'*Eisleben*, cette méthode de dosage du cobalt convient très bien pour l'essai des cuivres de refonte des crasses, des speiss, etc., [2]. On dissout 1 ou 2 grammes de la substance dans l'eau régale en ajoutant 4 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, on évapore, on expulse avec précaution l'acide libre, et en général, pour la dissolution de la substance, on procède comme il a été dit précédemment (page 311), à propos du dosage électrolytique du cuivre. Mais la précipitation du cobalt est effectuée dans la solution ammoniacale de son perchlorure. Après la séparation du cuivre, on évapore la solution contenant tout le cobalt

[1] *Probirkunst*, 1845, p. 292.
[2] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 10.

et tout le nickel avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en chauffant ce dernier au bain-marie jusqu'à siccité; on reprend ensuite par l'eau bouillante, on étend et l'on ajoute de l'ammoniaque en léger excès; on filtre pour séparer le précipité de fer, on lave à l'eau bouillante, on ajoute au liquide filtré 15 centimètres cubes d'ammoniaque, on agite bien, et l'on suspend dans le liquide le cylindre de platine pesé. On ajoute alors une quantité d'eau suffisante pour que ce dernier soit complètement recouvert par la dissolution, et on met la pile en activité. La solution ammoniacale bleue est décolorée, et lorsque la précipitation du cobalt et du nickel est complète, ce dont on s'assure en essayant un petit échantillon de la dissolution avec le sulfure d'ammonium, on interrompt le courant, on lave le cylindre de platine à l'eau bouillante, puis à l'alcool, on le dessèche et on le pèse.

Le cobalt et le nickel se déposent à l'intérieur du cylindre de platine.

Si l'on veut doser le cobalt seul, on dissout les métaux dans aussi peu que possible d'acide chlorhydrique, on sépare le cobalt par l'azotite de potassium, on dissout le précipité dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, on étend, on mélange avec de l'ammoniaque en léger excès, on agite bien, et maintenant on sépare le cobalt seul au moyen de l'électrolyse. On s'assure comme précédemment si la précipitation est complète; la différence de ces deux déterminations représente le nickel.

Lorsqu'il y a de grandes quantités de fer, il faut redissoudre le précipité d'hydrate de peroxyde de fer, précipiter de nouveau, et recommencer plusieurs fois ces opérations, afin d'extraire tout le nickel et tout le cobalt, ce qui demande beaucoup de temps; on peut aussi procéder de la manière suivante : On laisse bien déposer le précipité d'hydroxyde de fer, puis on met en place la spirale et le cône en platine (voy. page 315), et on laisse agir le courant galvanique pendant un temps suffisant (douze heures); une fois les deux métaux séparés, on verse avec précaution un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le peroxyde de fer soit dissous, puis on ajoute rapidement une nouvelle quantité d'ammoniaque, et on laisse encore agir le courant, qui alors sépare aussi le nickel précipité avec le fer. En chauffant le liquide avant l'électrolyse on favorise la dissolution du peroxyde de fer, et si, par suite de la précipitation répétée de l'hydrate de fer, il se trouve dans la disso-

lution beaucoup de chlorure d'ammonium, il faut évaporer le liquide et expulser en chauffant la majeure partie du sel ammoniacal, parce qu'autrement le dosage électrolytique du cobalt et du nickel ne réussit pas.

Le liquide dans lequel le nickel et le cobalt doivent être dosés par électrolyse doit toujours contenir un léger excès d'ammoniaque; le fil de platine enroulé en spirale doit dans ce cas être muni d'un pied formé d'une spirale horizontale offrant un grand nombre de tours. En présence du manganèse, il est convenable d'éliminer l'hydroxyde de fer avant l'électrolyse, et surtout lorsque le fer doit aussi être dosé. Pendant l'électrolyse, le manganèse se sépare à l'état d'oxyde, qui se rassemble à la surface du liquide sous forme de flocons bruns légers ou d'écume; si la substance essayée renferme du zinc, il faut isoler ce métal avant l'électrolyse, parce qu'il se sépare également de la solution ammoniacale en ne formant sur le cône en platine qu'un dépôt peu cohérent. Le dosage électrolytique du cobalt et du nickel peut être effectué dans leur solution sulfurique, absolument comme dans la solution ammoniacale de leurs chlorures; il n'est pas nécessaire de séparer l'arsenic avant de procéder au dosage du nickel par électrolyse.

BISMUTH

Le véritable minerai de bismuth est le ***bismuth natif;*** il est blanc rougeâtre, mou, non malléable; dureté 2,5; poids spécifique 9,6 à 9,8. Au chalumeau, le bismuth métallique est facilement fusible sur le charbon, qu'il couvre d'un enduit jaune en se volatilisant.

La ***bismuthine, bismuth sulfuré*** ($Bi^2 S^3$) et le ***bismuth oxydé, bismuthocre*** ($Bi^2 O^3$) sont rares, et on les trouve le plus souvent associés à des minerais de cobalt et de nickel. Le bismuth oxydé, chauffé sur le charbon avec le sel de soude, est immédiatement réduit; avec le borax et le sel de phosphore, il donne dans la flamme d'oxydation des verres qui sont jaunes à chaud, incolores à froid, et avec une grande quantité de minerai les verres ressemblent à l'opale ou à l'émail; dans la flamme intérieure, le verre de borax est d'abord trouble, mais après réduction complète du bismuth il devient limpide.

Mais le bismuth se concentre comme élément accessoire dans des ***produits métallurgiques***, par exemple, dans les speiss, dans les litharges, dans les coupelles ayant servi à la coupellation et au raffinage de l'argent, etc.

Lorsqu'on a affaire à des combinaisons plus complexes, il faut, pour doser le bismuth, avoir recours à l'analyse chimique.

Essais de bismuth par voie sèche.

Essai par liquation. — Cette méthode est employée pour la détermination de la teneur en bismuth des minerais qui renferment ce métal à l'état natif. Dans un creuset dont le fond est percé de

plusieurs trous, on introduit 1/2 à 1 kilogramme du minerai en poudre grossière, on couvre le vase, on lute son couvercle et on le place sur un second creuset dont le fond n'est pas troué; on lute les joints des deux creusets, puis on enfonce l'inférieur dans du sable jusqu'au niveau du fond du creuset supérieur, et l'on entoure ce dernier avec des charbons que l'on allume. Au rouge, le bismuth métallique ressue de la gangue et tombe dans le creuset inférieur; en général, l'opération est terminée au bout d'une heure. On enlève alors les charbons, on laisse refroidir le creuset supérieur, on le sépare de l'inférieur, et l'on renverse celui-ci pour en retirer le régule métallique, que l'on pèse.

Cet essai est inexact, parce que la température employée pour le ressuage exerce de l'influence sur le résultat de l'opération; à une basse température, le bismuth ressue incomplètement; à une température trop élevée, il s'en volatilise une petite quantité.

Essai de bismuth en tutes. — Cette méthode donne de meilleurs résultats. On introduit dans une tute 5 grammes du minerai avec 15 grammes de flux noir et 5 grammes de borax, on couvre avec du sel marin, et l'on fond; si le minerai contient du sulfure de bismuth, on y ajoute un fil de fer, comme dans les essais de plomb.

A *Joachimsthal*, on fond sous une couverture de sel marin 5 grammes du minerai, 2 grammes de carbonate de sodium et 1 gramme de limaille de fer; on obtient de cette façon des résultats plus élevés et plus concordants. Mais la présence de la galène trouble les résultats, parce que du plomb est également séparé. Si les substances essayées renferment de l'arsenic ou de l'antimoine, il faut préalablement les griller ou, s'il y a beaucoup d'arsenic, les calciner dans une tute couverte.

Essai avec le cyanure de potassium, d'après Rose [1]. — Suivant *Rose*, on fond les minerais de bismuth avec cinq fois leur poids de cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine suffisamment grand, on épuise la masse fondue par l'eau, on lave le régule à l'alcool et on le pèse.

Essais de bismuth par voie humide.

Essai qualitatif du bismuth par voie analytique. — Le bismuth contient généralement du fer, du nickel, du cuivre, du plomb et de

[1] *Annalen der Chem.*, t. XCI, p. 104.

l'arsenic, que l'on recherche en procédant comme il a été déjà dit à propos d'autres métaux.

Le dosage du bismuth par l'analyse est effectué d'après la méthode indiquée précédemment pour le dosage de ce métal dans le plomb (voy. p. 457). Si le cuivre est aussi présent, on précipite la solution azotique avec du carbonate d'ammonium en excès, on chauffe, on filtre pour séparer le cuivre en dissolution, et, s'il y a beaucoup de bismuth (ou de plomb), on dissout le précipité encore une ou deux fois, si c'est nécessaire, dans l'acide azotique, et l'on précipite de nouveau par le carbonate d'ammonium. On traite comme il a été déjà dit (p. 457) le carbonate de bismuth et de plomb, et dans le liquide filtré on dose le cuivre sous forme de sulfure.

ANTIMOINE

Les essais d'antimoine par voie sèche sont tous inexacts; on obtient de meilleurs résultats par voie humide, et l'analyse chimique donne seule des résultats exacts. Les produits des usines ne peuvent être essayés que par voie humide.

Les substances que l'on a à essayer sont des *minerais* et des *alliages*.

Minerais d'antimoine.

1° Le minerai le plus important est la *stibine, antimonite, antimoine sulfuré* ($Sb^2 S^3$), avec 71,4 p. 100 d'antimoine à l'état pur. — Ce minerai est gris de plomb et mou; dureté 2, poids spécifique 4 à 4,7. Il fond facilement au chalumeau et colore la flamme en verdâtre; il se volatilise et forme un enduit blanc sur le charbon; chauffé dans le tube fermé, il fond et donne un sublimé de soufre, et, si l'on chauffe plus fortement à l'aide du chalumeau, il produit un sublimé de sulfure d'antimoine et d'acide antimonieux devenant brun rouge en se refroidissant. Chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts, il fond aussi facilement et dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs d'antimoine, qui se déposent en partie dans le tube (antimoniate d'oxyde d'antimoine). Ce sublimé, chauffé sur le charbon, dans la flamme extérieure du chalumeau, peut être déplacé, mais il est réduit et volatilisé dans la flamme intérieure, et en même temps le charbon se recouvre d'un nouvel enduit, mais plus faible. Il se dissout dans le borax à la flamme d'oxydation en un verre jaunâtre à chaud et incolore à froid; dans la flamme de réduction, le verre est d'abord gris et troublé par de l'antimoine

métallique séparé ; mais après un long chauffage, lorsque tout l'antimoine est volatilisé, il redevient limpide.

2° On à essayer plus rarement la *valentinite, antimoine oxydé prismatique* ($Sb^2 O^3$), avec 85,5 p. 100 d'antimoine, et

3° La *kermésite, pyrostibite, antimoine oxydé sulfuré* ($Sb^2 O^3 + 2Sb^2 S^3$), avec 75,3 pour 100 d'antimoine.

Essais d'antimoine par voie sèche.

Les essais d'antimoine par voie sèche peuvent avoir deux buts différents, suivant que l'on veut déterminer la teneur du minerai en sulfure d'antimoine brut (*antimoine cru*) ou en antimoine métallique (*régule d'antimoine*).

Essai par liquation pour antimoine cru. — Pour effectuer cet essai, on opère avec 1/2 kilogramme du minerai réduit en poudre grossière, comme il a été déjà dit pour les essais de bismuth par liquation; on pèse le sulfure d'antimoine ressué. Les résidus sont très riches, et ils retiennent souvent jusqu'à 12 pour 100 de sulfure d'antimoine; c'est pourquoi il est préférable, lorsqu'il s'agit de déterminations plus exactes, de faire l'essai pour régule d'antimoine.

Essai pour régule d'antimoine. Méthode par précipitation. — Cette méthode convient pour l'essài de la stibine; on opère de la manière suivante : On fond dans une tute, sous une couche de sel marin, 5 grammes du minerai avec 15 grammes de flux noir, un peu de borax et environ 2 grammes de limaille de fer exempte de rouille, et l'on pèse le régule d'antimoine obtenu; mais celui-ci offre toujours un excès de poids, parce qu'il contient toujours un peu de fer antimonié, dont la proportion compense plus que les pertes par volatilisation, et, en outre lorsque la substance renferme du plomb, ce métal se sépare en même temps que l'antimoine. Dans cette fusion, la température ne doit pas dépasser le rouge clair.

Essais d'antimoine avec le prussiate jaune de potasse et le cyanure de potassium, d'après Levol [1]. — Afin de pouvoir effectuer l'essai à une basse température, *Levol* recommande de mélanger 5 grammes du minerai avec 10 grammes de prussiate jaune de potasse déshydraté, de couvrir avec 3 grammes de cyanure de potassium et

[1] *Berg- und Huttenmännische Zeitung*, 1856, p. 319.

de fondre au rouge cerise dans une tute pendant un quart d'heure seulement. Le métal est précipité plus complètement par le fer séparé du prussiate de potasse à un état de division extrême, et les résultats sont plus élevés que dans les méthodes précédentes, mais toujours le régule d'antimoine contient aussi du fer, bien que moins que dans l'essai par précipitation avec le fer métallique, dans lequel le métal est d'autant plus ferrugineux que la quantité de fer prise pour la précipitation s'éloigne plus de celle qui est nécessaire pour former du monosulfure de fer.

ESSAI PAR GRILLAGE ET RÉDUCTION. — Les minerais oxydés ou les minerais sulfurés grillés sont simplement soumis à une fusion réductrice avec du borax et le double de leur poids de flux noir, sous une couche de sel marin; mais le grillage du sulfure d'antimoine est d'une exécution difficile, à cause de sa facile fusibilité, et c'est pour cela qu'il n'est que très rarement effectué. La fusion a lieu dans des tutes, et elle est terminée en une demi-heure.

Essais d'antimoine par voie humide. — Méthode volumétrique.

DOSAGE DIRECT DE L'ANTIMOINE AVEC LA SOLUTION DÉCIME D'IODE, D'APRÈS MOHR[1]. — On fait digérer 2 grammes de minerai dans l'eau régale jusqu'à décomposition complète, on filtre et l'on précipite le liquide filtré par l'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau, on traite le résidu sur le filtre par le sulfure de sodium, on décompose le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, et l'on sépare par le filtre le sulfure d'antimoine. On fait tomber ce dernier dans une capsule en porcelaine, où on le dissout avec de l'acide chlorhydrique, en laissant digérer jusqu'à ce que la dissolution soit devenue incolore; on ajoute ensuite de l'eau goutte à goutte, sans donner lieu à un précipité, puis quelques cristaux de sel de Seignette, et, lorsque ceux-ci sont dissous, on sursature par le carbonate de sodium; on ajoute de l'amidon et l'on titre jusqu'au bleu avec la solution décime d'iode. Lorsqu'on ajoute celle-ci, le liquide se trouble par suite de la précipitation de l'acide antimonique; 1 centimètre cube de solution décime d'iode correspond à 0 gr. 0061 d'antimoine métallique.

Lorsqu'on essaie des substances riches, on étend la solution du minerai à 1/4 de litre, en ajoutant de l'acide tartrique; on prend 50

[1] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édit. franç., p. 300.

centimètres cubes de la liqueur ainsi obtenue et on la traite comme il vient d'être dit.

Analyse pondérale.

D'après *Becker* [1], on mélange 1 partie du minerai (1 à 2 grammes) avec 3 parties de carbonate de sodium et de potassium et 3 parties de soufre, on fond dans un creuset en porcelaine, on épuise la masse fondue par l'eau bouillante, on décompose le liquide filtré par l'acide chlorhydrique et l'on jette sur un filtre sec et pesé le précipité de sulfure d'antimoine; on lave ce dernier d'abord avec de l'eau froide acidulée, puis avec de l'eau pure, et ensuite on le dessèche au bain d'air à 120°. On pèse ensuite le filtre, afin d'avoir le poids de son contenu, on fait tomber une partie aliquote de ce dernier dans un creuset en porcelaine taré, et l'on repèse le filtre avec ce qui reste du précipité; on connaît ainsi la quantité de sulfure d'antimoine qui se trouve dans le creuset. On humecte le contenu de celui-ci avec quelques gouttes d'acide azotique à 1,2 de densité, on ajoute ensuite un peu d'acide azotique plus fort, on couvre le creuset avec un verre de montre, on évapore au bain-marie, puis on chauffe sur la lampe en élevant vers la fin la température jusqu'au rouge, et l'on pèse; on chauffe encore au rouge et l'on pèse, jusqu'à ce que les deux dernières pesées concordent. On calcule le poids de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine ainsi trouvé pour la quantité totale du précipité; 100 parties des oxydes d'antimoine calcinés renferment 79,22 parties d'antimoine métallique.

Essai de l'antimoine.

Essai qualitatif. — L'antimoine contient fréquemment un peu de soufre, puis du fer, du plomb, du cuivre et surtout de l'arsenic. Pour constater la présence de ces métaux étrangers, on procède comme il a été déjà dit à propos de l'essai qualitatif d'autres métaux.

Essai quantitatif. — Le *dosage de l'arsenic dans l'antimoine* offre une importance particulière, et on l'effectue de la manière suivante :

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 185.

Dans la solution de l'antimoine dans l'eau régale, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on traite le précipité par le sulfure d'ammonium, on filtre, on décompose le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, on dissout le nouveau précipité dans l'eau régale, et dans la solution, additionnée d'acide tartrique, de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, on dose l'arsenic en le précipitant par la mixture de magnésie ammoniacale.

Dosage du sulfure d'arsenic dans le sulfure d'antimoine du commerce; d'après Wackenroder. — On fait détoner 20 grammes du sulfure d'antimoine réduit en poudre fine avec 40 grammes d'azotate de sodium et 20 grammes de sel de soude, en introduisant par petites portions dans un creuset de Hesse chauffé au rouge les substances intimement mélangées. On traite à plusieurs reprises par l'eau la masse fortement calcinée, on filtre, on acidifie le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec une solution d'acide sulfureux, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On fait digérer le précipité humide avec du carbonate d'ammonium, on filtre, on acidifie fortement le liquide filtré et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; une fois la précipitation achevée, on en expulse l'hydrogène sulfuré en excès au moyen d'un courant d'acide carbonique que l'on fait passer pendant une heure à travers le liquide. On jette le précipité de sulfure d'arsenic sur un filtre desséché et pesé, on le lave et on le dessèche à 100° jusqu'à poids constant. 100 parties du sulfure d'arsenic contenant 60,98 d'arsenic, il est facile de calculer la teneur de l'antimoine en arsenic métallique. Comme ce précipité n'est pas toujours parfaitement pur, on en chauffe une petite quantité pour savoir s'il est complètement volatil; s'il reste un résidu, on calcule à combien celui-ci s'élève pour le poids total du sulfure d'arsenic, et de ce dernier on retranche la quantité trouvée.

URANIUM

La seule substance que l'on ait à essayer pour l'oxyde de ce métal est la ***pechblende, pechurane*** ($Ur^2 O^4$), contenant à l'état pur 84,91 p. 100 d'uranium; la teneur en uranium de ce minerai ne peut être déterminée que par voie humide. La pechblende est ordinairement mélangée avec un grand nombre d'autres minerais qui se trouvent dans les mêmes gisements; on y trouve rarement d'autres combinaisons d'uranium. La pechblende est noir gris, noir verdâtre ou noire, à éclat gras; son trait est vert olive; dureté 3 à 4; poids spécifique 4,8 à 5. Elle est infusible sur le charbon; avec le sel de soude, le borax et le sel de phosphore, on obtient des verres jaunes dans la flamme d'oxydation et verts dans la flamme de réduction.

Essais d'uranium.

Les essais d'uranium ne sont effectués que par voie humide, et ils peuvent avoir deux buts différents : on veut connaître la teneur de la substance soumise à l'essai en oxyde uranoso-uranique, ou bien on veut déterminer la quantité et la nature du jaune d'uranium qui peut être préparé avec la substance essayée.

Dosage de l'oxyde uranoso-uranique par la méthode pondérale. — On désagrège 2 grammes du minerai par digestion dans l'acide azotique et l'on filtre la dissolution; le sulfate de plomb et la gangue insoluble restent sur le filtre. Afin de réduire l'acide arsénique entré en dissolution, on fait bouillir le liquide filtré avec une solution d'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus l'odeur de cet acide; dans la solution refroidie on fait passer un courant d'hydrogène

sulfuré, et l'on filtre pour séparer les sulfures métalliques précipités; après quoi on fait de nouveau bouillir afin d'expulser l'hydrogène sulfuré, puis on ajoute du chlorate de potassium pour suroxyder le fer, et maintenant on verse un excès de carbonate d'ammonium, qui sépare tous les métaux précipitables, à l'exception de l'uranium; on filtre de nouveau, on fait bouillir avec de l'acide azotique pour séparer le soufre, on filtre encore, on laisse refroidir et l'on précipite l'uranium par l'ammoniaque; on filtre, pour séparer l'uranium, qu'on lave, dessèche et calcine, et qu'on pèse sous forme d'oxyde uranoso-uranique. Celui-ci contient 84,77 p. 100 d'uranium.

Une autre méthode de dosage de l'uranium sous forme de protoxyde se trouve décrite dans le *Journal de Frésénius* [1].

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'URANIUM AVEC LE CAMÉLÉON [2]. — Pour effectuer ce dosage, on peut se servir simplement d'une solution de l'uranium dans l'acide sulfurique, parce que la solution chlorhydrique entraîne l'emploi d'un excès de caméléon, absolument comme dans le dosage du fer en solution chlorhydrique, et avec la solution azotique on obtient des résultats inexacts. Il faut par conséquent évaporer à sec avec de l'acide sulfurique la solution d'uranium débarrassée de tous les autres métaux comme il a été indiqué précédemment, puis reprendre le résidu avec de l'eau acidifiée avec de l'acide sulfurique, et ensuite titrer. On peut aussi dissoudre immédiatement la pechblende dans l'acide sulfurique, mais en ayant soin d'employer un acide concentré, que l'on n'étend qu'avec très peu d'eau.

On étend d'abord la solution obtenue avec les 2 grammes de minerai à un volume convenable, lorsqu'on a affaire à des substances riches, à 1/4 de litre ou, si les minerais sont très riches, à 1/2 litre; à l'aide d'une pipette, on mesure 50 centimètres cubes de la dissolution que l'on fait couler dans un ballon; on étend avec 100 centimètres cubes d'eau, et l'on réduit par le zinc. Pendant la réduction, la couleur de la liqueur passe du jaune au vert clair, puis au vert de mer, et alors elle ne change plus, de sorte que l'on ne peut pas reconnaître à la couleur du liquide si la réduction est achevée; mais une demi-heure est suffisante pour la réduction complète, et *Follenius* [3] recommande, une fois la solution

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I, p. 411.
[2] *Journal f. Prakt. Chem.*, t. XCIX, p. 231; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. VI, p. 120.
[3] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XI, p. 179.

devenue vert de mer, de la laisser encore pendant un quart d'heure en contact avec le zinc et de dissoudre tout le métal, pour être sûr de la transformation du peroxyde en protoxyde. Le titrage lui-même est effectué exactement comme celui du fer par le procédé *Margueritte*, et, avec la quantité de caméléon employée, on calcule la teneur en uranium. Comme le protoxyde d'uranium emploie pour son oxydation la même quantité de caméléon que le protoxyde de fer, on calcule le titre du caméléon en uranium, quand il a été fixé au moyen du sulfate double de protoxyde de fer et d'ammonium, d'après la proportion suivante :

$$56 : 120 = 0{,}14285 : x,$$

d'où

$$x = 0{,}3061 \text{ uranium} = 0{,}3673 \text{ oxyde uranoso-uranique},$$

et le titre en fer correspondant à 1 gramme de sel de *Mohr* est représenté maintenant par les nombres calculés pour l'uranium.

La fixation du titre du caméléon en uranium est moins facile, parce que la préparation de l'uranium métallique offre certaines difficultés; on peut du reste obtenir le métal en chauffant au rouge, dans un courant d'hydrogène, le chlorure de potassium et d'uranium; il reste alors des octaèdres noir gris foncé très brillants, qui, broyés, donnent une poudre rouge foncé.

Si l'on était forcé de titrer une solution chlorhydrique, il faudrait procéder comme il a été indiqué pour le même cas à propos du dosage du fer d'après *Margueritte;* autrement on obtiendrait toujours des résultats trop élevés.

Essai technique pour jaune d'urane [1]. — Cet essai est effectué à Joachimsthal de la manière suivante : On fait digérer 5 grammes du minerai avec de l'acide azotique, en évitant autant que possible d'en employer un grand excès, on sursature, sans filtrer, avec du carbonate de sodium, on fait bouillir, on filtre et on lave bien le précipité; dans le liquide filtré, on précipite par la soude caustique le *jaune d'urane* (uranate acide de sodium), on filtre, on dessèche après lavage, on sépare le précipité du filtre et on incinère celui-ci, on calcine ensuite la cendre avec le précipité; après refroidissement, on porte le tout sur un filtre, on lave bien à l'eau chaude, on des-

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. V, p. 228; *Dingler's Journal*, t. CLXXX, p. 242.

sèche et on pèse. 100 parties d'uranate de sodium contiennent 87,68 pour 100 $Ur^4 O^5$ *(Péligot)*. On compare ensuite le sel avec des échantillons purs.

La *pureté de la couleur* est déterminée de la manière suivante : Arrosée avec de l'acide chlorhydrique, elle ne doit pas produire une vive effervescence, et elle doit s'y dissoudre sans résidu en donnant un liquide clair; neutralisée par l'ammoniaque et mélangée avec du carbonate d'ammonium en excès, la solution doit rester claire et ne pas se troubler après chauffage. L'hydrogène sulfuré ne doit pas donner de précipité dans la solution acide, mais seulement la troubler en la colorant en noir; de même, le résidu que laisse la solution lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine doit être rouge ou brun rouge.

Recherche de l'uranium dans les liquides filtrés provenant de la préparation du jaune d'urane. — Dans ce but, on acidifie le liquide avec de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du prussiate jaune de potasse, qui produit avec l'uranium un précipité brun.

A Joachimsthal, les minerais sont estimés d'après leur teneur en oxyde uranoso-uranique ; la teneur des minerais livrés varie de 4 à 90 pour 100, et ils ne sont payés qu'à partir d'une teneur de 6 pour 100.

Analyses des uranates alcalins. — *Stolba* a décrit dans le *Journal de Frésénius* la marche à suivre pour l'analyse des uranates alcalins [1].

[1] *Zeitschr. f. anal. Chemie*, t. III, p. 71.

CHROME

Le *fer chromé*, *chromite*, *sidérochrome* ($Fe\ Cr^2\ O^4$), est le seul minerai de chrome qui offre de l'intérêt pour le métallurgiste; il est employé depuis quelque temps dans la métallurgie du fer pour la préparation du ferro-chrome. Ce minéral est noir brun, quelquefois verdâtre, à éclat gras, parfois magnétique; son trait est brun, sa dureté 5,5, son poids spécifique 4,5. Au chalumeau, il est inaltérable sur le charbon; avec le sel de soude, il n'est pas réduit, et dans la flamme d'oxydation il donne une perle jaune brun foncé qui, en se refroidissant, devient jaune et opaque: dans la flamme de réduction, la perle est verte et opaque lorsqu'elle est froide. Avec le borax, il se dissout en un verre jaune à chaud, vert jaune à froid; dans la flamme intérieure, le verre est limpide et d'un beau vert. Avec le sel de phosphore, dans la flamme extérieure, l'essai est rougeâtre à chaud et vert à froid.

Essais de chrome.

Les essais de chrome ne se font que par voie humide.

Dosage volumétrique de l'oxyde de chrome [1]. — On désagrège 1 gramme du minerai réduit en poudre très fine, soit avec du carbonate de sodium dans un creuset de platine, soit avec de la potasse caustique dans un creuset d'argent; on épuise la masse fondue par l'eau bouillante, on filtre, et après refroidissement on sursature par l'acide sulfurique la solution du chromate alcalin; on prend ensuite

[1] Mohr, *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 637.

avec une petite cuiller du sulfate double de fer et d'ammonium contenu dans un petit flacon taré avec ce sel, et l'on ajoute ce dernier par petites portions, en ayant soin d'agiter la liqueur jusqu'à dissolution complète et de s'arrêter lorsque celle-ci, après avoir passé par toutes les nuances du brun, est devenue vert émeraude, lorsque par conséquent tout l'acide a été réduit en oxyde de chrome. On pèse de nouveau le vase avec le sel double de fer, et la différence de poids représente la quantité de sel employée, et avec le caméléon on titre ce qui reste non décomposé dans le liquide.

De la quantité de sel de *Mohr* employée pour la décomposition et déterminée par la balance, on retranche celle qui a été ajoutée en excès et obtenue par titrage avec le caméléon (en multipliant par 7 la teneur en fer trouvée); il est préférable, pour cette opération, de fixer le titre du caméléon en sel double de fer, mais cela n'est pas absolument indispensable.

Comme deux atomes d'acide chromique en se réduisant en oxyde de chrome cèdent trois atomes d'oxygène pour oxyder le protoxyde de fer, 2 d'acide chromique correspondent à 6 de protoxyde de fer ou 1 d'acide chromique à 3 de protoxyde de fer :

$$2\,CrO^3 + 6FeO = Cr^2O^3 + 3\,Fe^2O^3.$$

Le poids atomique de l'oxyde de chrome, divisé par le triple poids atomique du sulfate de fer et d'ammonium, donne 0,065, chiffre avec lequel il faut multiplier la quantité de sel de *Mohr* employée pour la décomposition pour obtenir l'*oxyde de chrome*, forme sous laquelle le chrome se trouve contenu dans le fer chromé.

On dissout dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant le résidu insoluble resté sur le filtre, et, après réduction par le zinc, on peut employer cette dissolution pour le dosage du fer; mais, si après ce traitement il reste encore un peu de minerai non désagrégé, on filtre, on incinère le filtre avec son contenu, on chauffe le résidu au rouge et on le broie dans un mortier en agate; on désagrège de nouveau, et l'on traite comme plus haut, mais on additionne les quantités d'oxyde de chrome trouvées dans les deux dissolutions. Le fer se trouve dans le fer chromé sous forme de protoxyde.

Si l'on a opéré la désagrégation avec du salpêtre ou du chlorate de potassium, il faut neutraliser exactement l'extrait aqueux avec

de l'acide chlorhydrique et non avec de l'acide sulfurique ; on précipite ensuite la solution par le chlorure de baryum, on fait digérer pendant un temps suffisant avec de l'acide sulfurique le précipité lavé et encore humide contenant le chrome sous forme de chromate de baryum, puis on décompose par le sel de *Mohr* l'acide chromique mis en liberté, et ensuite on opère comme précédemment.

Dosage de l'oxyde de chrome par la méthode pondérale, d'après Genth [1]. — Dans un grand creuset en platine on introduit 0 gr. 5 du minerai réduit en poudre extrêmement fine et 6 grammes de bisulfate de potassium, on chauffe pendant 15 minutes à une température dépassant à peine le point de fusion du sel potassique, puis on élève la température de façon à faire rougir le fond du creuset et on la maintient à ce point pendant quinze à vingt minutes ; il faut avoir soin que la masse fondue contenue dans le creuset monte au-dessus de la moitié de la hauteur de ce dernier. Au bout de ce temps toute la masse est en fusion tranquille ; maintenant, on élève assez la température pour expulser complètement l'acide sulfurique et décomposer les sulfates du fer et de l'oxyde de chrome. On ajoute alors dans le creuset 3 grammes de sel de soude pur, on chauffe de nouveau jusqu'à fusion, et l'on maintient pendant une heure au rouge faible, en ajoutant peu à peu 3 grammes de salpêtre ; on épuise ensuite la masse refroidie par l'eau bouillante. On fait digérer le résidu avec de l'acide chlorhydrique chaud, et l'on désagrège de nouveau le reste du minerai non attaqué. On mélange avec un excès de carbonate d'ammonium le liquide filtré alcalin contenant l'acide chromique, et quelquefois de l'acide manganique, de la silice et de l'alumine, puis on évapore presque à siccité, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque devenue libre soit expulsée, et on ajoute de l'eau ; la silice, l'alumine, l'oxyde de manganèse et l'acide titanique restent non dissous ; on filtre, on mélange avec une solution aqueuse d'acide sulfureux en excès, on chauffe avec précaution à l'ébullition, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, on fait bouillir pendant quelques minutes et l'on filtre. Le lavage à l'eau bouillante du précipité d'hydrate d'oxyde de chrome doit être fait avec le plus grand soin, afin de ne pas laisser de sulfate ; c'est pourquoi il est convenable, après avoir décanté la solution surna-

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I, p. 497.

geant le précipité, ou bien après avoir lavé celui-ci sur le filtre et l'avoir fait tomber à l'aide de la fiole à jet dans un gobelet de verre, de le faire bouillir avec de l'eau et d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfureux; après quoi on verse de l'ammoniaque, on filtre, on lave bien et enfin on dessèche, calcine et pèse l'oxyde de chrome.

Afin d'éviter que de la silice ou de la chaux ne soient retenues par le précipité, il faut d'après *Souchay* [1], n'employer pour la précipitation que des vases en platine ou en porcelaine, et non des vases en verre, parce que de la silice et de la chaux seraient introduites par ces derniers dans le précipité, et l'on doit se servir d'ammoniaque pure pour effectuer la précipitation et aussi faire le lavage avec de l'eau pure, n'ayant pas bouilli dans des vases en verre.

Méthode de J. Blodget Britton [2]. — On mêle très intimement 0 gr. 5 du minerai finement pulvérisé avec 4 grammes d'un mélange de une partie de chlorate de potassium avec trois parties de chaux sodée et l'on chauffe le tout au rouge clair pendant au moins une heure et demie dans un creuset de platine couvert. La masse non fondue peut être facilement séparée complètement des parois du creuset après le refroidissement; on la broie, on l'arrose avec 18 centimètres cubes d'eau bouillante, on fait bouillir pendant deux ou trois minutes, et après refroidissement on ajoute 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de concentration ordinaire, on agite avec une baguette de verre, et au bout de quelques minutes tout est dissous, à l'exception de la silice, qui se sépare à l'état gélatineux.

On étend la dissolution à 100 centimètres cubes, on mélange avec une solution de 1 gramme de fer dans l'acide sulfurique étendu, puis on étend à 250 centimètres cubes, et on titre avec le caméléon le protoxyde de fer non décomposé.

On recommande aussi pour désagréger le fer chromé, de mélanger le minéral avec trois parties de fluorure de sodium ou de cryolithe, de couvrir avec 12 fois le poids de sulfate de potassium, et d'effectuer la fusion dans un creuset de platine couvert [3].

Dosage du chrome dans les fers d'après Blair. — Dans un grand ballon, on fait digérer jusqu'à dissolution complète 5 grammes du

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. IV, p. 63.
[2] *Ibid.*, t. IX, p. 487.
[3] *Dingler's Journal*, t. CLXXXIX, p. 323.

métal réduit en copeaux avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de 3 ou 4 fois son volume d'eau, on laisse refroidir la dissolution, on remplit le ballon aux trois quarts avec de l'eau, et, en faisant tournoyer constamment le ballon, on ajoute un excès de carbonate de baryum, qui doit être exempt de sulfate, parce que ce dernier empêche la réaction ; il faut aussi éviter un trop grand excès de carbonate de baryum. On laisse reposer jusqu'au lendemain et on filtre rapidement pour séparer le précipité, qu'on lave avec de l'eau froide; le précipité contient tout l'oxyde de chrome, le résidu insoluble, le peroxyde de fer et l'alumine (en partie), avec la baryte ajoutée en excès. On perce le filtre, on fait couler son contenu dans un petit gobelet de verre, on l'y lave avec de l'acide chlorhydrique étendu et de l'eau bouillante, puis on le laisse dans le vase avec de l'acide chlorhydrique étendu, on chauffe à l'ébullition et l'on précipite par l'ammoniaque l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome; après quoi, on fait bouillir jusqu'à disparition complète de toute odeur ammoniacale. On filtre, on lave bien à l'eau bouillante, on dessèche et on fond le précipité dans un creuset de platine avec un mélange de 3 grammes de carbonate de sodium et de 1/2 gramme de salpêtre ; après refroidissement, on épuise la masse fondue par l'eau bouillante, on filtre, on acidifie le liquide filtré, on évapore à sec avec de l'alcool, puis on dissout dans l'acide chlorhydrique, on filtre pour séparer la silice, on précipite par l'ammoniaque et enfin on pèse l'oxyde de chrome. L'oxyde de chrome ne peut maintenant être mélangé qu'avec de l'alumine, pour la séparation de laquelle on suivra la méthode indiquée par *Dexter* [1].

R. Kayser [2] recommande pour la désagrégation rapide et complète du fer chromé, de mélanger le minerai réduit en poudre très fine, ou mieux à l'état lévigué, avec 2 parties de carbonate de sodium pur calciné et 3 parties d'hydrate de chaux, et de chauffer le mélange au rouge clair pendant environ une heure, en agitant fréquemment, dans un creuset ouvert. En traitant ensuite par l'eau bouillante le contenu du creuset après son refroidissement, on peut facilement dissoudre tout le chrome et dans la solution ainsi obtenue doser le chrome par l'une des méthodes connues.

Pour préparer la *chaux caustique*, on arrose avec de l'eau du marbre calciné, jusqu'à ce qu'il soit tombé en poussière.

[1] Frésénius, *Analyse quantitative*, 4e édition française, p. 478.
[2] *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XV, p. 187.

Un flux composé de 2 parties de borax et de 3 parties de carbonate de potassium et de sodium dissout facilement le fer chromé réduit en poudre fine, et pendant la fusion l'oxyde de chrome est transformé en acide chromique par l'oxygène de l'air atmosphérique ; c'est sur ces réactions que repose la méthode de désagrégation du fer chromé indiquée par *W. Dittmar*[1].

On fond ensemble dans un creuset de platine le borax et le carbonate de potassium et de sodium; lorsque la masse a cessé d'écumer, on la coule, on la laisse refroidir et on la pulvérise; on chauffe au rouge pendant 5 minutes dans un creuset de platine couvert 5 à 6 grammes de la poudre avec 0 gr. 5 du minerai chromé, puis on découvre le creuset, on l'incline et en agitant le mélange avec un fil de platine on le chauffe de façon qu'au bout d'une demi-heure il soit en fusion complète. On reprend par l'eau chaude la masse fondue refroidie, on ajoute quelques gouttes d'alcool, et l'on chauffe au bain-marie, afin de réduire le manganate alcalin qui peut se trouver présent, enfin on filtre après avoir expulsé l'alcool en excès et on lave bien le résidu sur le filtre.

On peut, d'après une des méthodes décrites précédemment, doser le chrome qui se trouve (sous forme de chromate alcalin) dans le liquide filtré.

[1] *Dingler's Journal*, t. CCXXI, p. 450; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 126.

MANGANÈSE.

Les essais de manganèse n'ont un intérêt particulier dans l'industrie métallurgique que pour ceux qui s'occupent de l'extraction du fer, parce qu'on traite des minerais de fer et de manganèse mélangés ou des minerais de fer contenant beaucoup de manganèse, dans le but d'obtenir lors de la fusion une scorie ayant une composition convenable, ou bien aussi, depuis quelque temps, afin de produire un fer aussi riche que possible en manganèse (*ferro-manganèse*) et pour cela il est nécessaire de connaître la teneur des minerais en manganèse.

Mais il est aussi indispensable que le mineur qui extrait la *pyrolusite* (*peroxyde de manganèse*) connaisse la teneur de son minerai en peroxyde de manganèse pur, dont la valeur dépend de la quantité d'oxygène qu'il peut abandonner, c'est-à-dire de la quantité de chlore qu'il peut dégager de l'acide chlorhydrique par l'action décomposante de son oxygène. Parmi les minerais de manganèse mentionnés plus loin,

La pyrolusite contient......	18,3	p. 100 d'oxygène disponible.
La braunite contient.......	10,1	»
La manganite contient.....	8,9	»
L'haussmannite contient...	6,9	»

ou :

1	équivalent	de pyrolusite	dégage avec	2	équivalents HCl	1	équiv. de chlore.
1	»	de braunite	»	3	»	» 1	»
1	»	de manganite	»	3	»	» 1	»
1	»	d'haussmannite	»	4	»	» 1	»

Comme le peroxyde de manganèse, abstraction faite de son emploi en métallurgie, sert principalement pour la préparation

du chlore et du chlorure de chaux, l'essai technique de ce minéral se divise en deux opérations principales : dans l'une, on détermine le peroxyde de manganèse utilisable contenu dans le minerai, et dans l'autre les éléments secondaires nuisibles qui occasionnent une plus grande dépense en acide chlorhydrique.

Minerais de manganèse.

1° *Pyrolusite*, *manganèse oxydé*, *manganèse*, *peroxyde de manganèse*, *polyanite* ($Mn\,O^2$), avec 63,6 pour 100 de manganèse. — Minerai gris d'acier foncé, ou noir de fer, tachant les doigts, tendre, trait noir, éclat demi-métallique ; dureté 2 à 2,5, poids spécifique 4,7 à 5. Fortement calciné sur le charbon, il se transforme en oxyde rouge de manganèse $Mn^3\,O^4$.

2° La *braunite* ($Mn^2\,O^3$), avec 69,2 pour 100 de manganèse, est noir de fer ; éclat gras, métalloïde ; trait noir ; dureté 6 à 6,5 ; poids spécifique 4,8 à 4,9.

3° La *manganite*, *acerdèse* ($Mn^2\,O^3 + H^2O$), avec 90,9 pour 100 de sesquioxyde de manganèse, est gris d'acier foncé, souvent brunâtre, à éclat métallique faible ; trait brun ; dureté 3,5 à 4 ; poids spécifique 4,3 à 4,4.

4° L'*haussmannite* ($Mn^3\,O^4$), avec 72 pour 100 de maganèse, est noir de fer et à éclat métallique intense, trait brun ; dureté 5 à 5,5 ; poids spécifique 4,7 à 4,8.

5° *Psilomélane*, *manganèse dur* ($Mn\,O + 4\,Mn\,O^2 + H^2\,O$). — Teneur variable ; contient jusqu'à 81 pour 100 de protoxyde de manganèse ; minéral noir de fer luisant ou mat ; dureté 5,5 à 6 ; poids spécifique 4,1 à 4,7.

6° *Wad* (bog, ouatite, groroïlite, etc.). — Minéral de composition très variable, contient surtout du peroxyde et du protoxyde de manganèse, très mou et tendre, noir ou brun noir, éclat demi-métallique faible ou mat, tache les doigts, dureté rarement au-dessus de 3, poids spécifique 2,3 à 3,7.

Chauffés dans le tube fermé, les oxydes de manganèse hydratés dégagent de l'eau ; au chalumeau sur le charbon, ils sont infusibles et même non réductibles avec le sel de soude ; fondus avec le sel de soude seul, celui-ci se colore dans la flamme extérieure en vert bleu, par suite de la formation d'acide manganique. Dans la

flamme extérieure, le borax est coloré en améthyste par du sesquioxyde de manganèse, le sel de phosphore en violet brun; les deux perles prennent en se refroidissant une couleur violet rouge, et dans la flamme intérieure elles sont promptement décolorées. S'il n'y a que peu de manganèse, on peut avec le sel de phosphore additionné d'un peu de salpêtre faire ressortir la coloration avec plus d'évidence. Si le fer est en même temps présent, l'essai est vert bouteille dans la flamme de réduction et rouge de sang dans la flamme d'oxydation. La dissolution du sesquioxyde dans le borax et le sel de phosphore est accompagnée d'une effervescence due à un dégagement d'oxygène. L'*asbolane* (cobalt oxydé noir) dégage de l'eau dans le tube fermé; dans la flamme extérieure, la perle de borax est violet foncé; dans la flamme intérieure, la réaction du manganèse disparaît, et la perle devient bleu de smalt pur; avec le sel de soude et le salpêtre, la réaction n'indique que le manganèse (voy. *Minerais de cobalt*, p. 518).

Essais de manganèse.

Méthodes volumétriques.

Tous les essais de manganèse ne sont effectués que par voie humide.

Dosage volumétrique du manganèse dans les minerais de fer, d'après Fr. Mohr [1]. — Cette méthode convient pour l'essai des minerais qui sont employés pour produire une fonte manganésée et que dans ce but on charge dans le haut fourneau avec les autres minerais, mais qui, à cause de leur trop faible teneur en oxydes élevés du manganèse, ne peuvent pas servir à la préparation du chlore. La méthode consiste à absorber dans une solution d'iodure de potassium le gaz chlore que dégage le minerai lorsqu'on le met en contact avec de l'acide chlorhydrique et ensuite à doser l'iode mis en liberté au moyen d'une solution normale décime d'hyposulfite de sodium. Chaque centimètre cube du réactif correspond à 0 gr. 00825 de manganèse. Ce procédé convient aussi parfaitement pour l'essai de tous les peroxydes de manganèse, parce que leur désagrégation est complète dans l'acide chlorhydrique

[1] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édit. franç., p. 604.

concentré, et les carbonates de même que le peroxyde de fer n'exercent aucune influence sur le dosage.

Dans un seul et même échantillon, on détermine de la manière suivante la teneur en manganèse et la teneur en fer : On calcine aussi vivement que possible dans un creuset de platine 0 gr. 5 à 1 gramme du minerai pulvérisé et desséché, puis dans le ballon



Fig. 170. — Appareil pour le dosage du manganèse.

de l'appareil représenté par la figure 170 on fait bouillir la poudre avec de l'acide chlorhydrique concentré, et on dirige le chlore qui se dégage, par le réfrigérant en verre étiré en pointe, dans un tube fermé à l'aide d'un bouchon et placé dans l'eau froide ; dans ce tube, le gaz est absorbé par la solution étendue d'iodure de potassium qui s'y trouve contenue. Lorsqu'il ne se dégage plus de chlore, ce que l'on reconnaît très bien à la couleur du gaz renfermé dans le tube réfrigérant, on retire rapidement ce dernier, avec le ballon, de la solution d'iodure de potassium et l'on dose l'iode mis en liberté avec une *solution décime d'hyposul-*

fite de sodium; dans le liquide qui se trouve dans le ballon, on dose ensuite le fer avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium, ou avec le protochlorure d'étain.

Pour doser l'iode, on ajoute à la solution un peu d'empois d'amidon, et l'on fait ensuite couler la liqueur d'hyposulfite de sodium jusqu'à disparition de la couleur bleue.

Préparation et fixation du titre de la solution d'hyposulfite de sodium. — Pour obtenir la solution normale décime d'hyposulfite de sodium, on dissout 24 gr. 8 de ce sel dans un litre d'eau distillée; chaque centimètre cube de cette solution doit correspondre à 1 centimètre cube de solution décime d'iode, et, lorsque pour 10 centimètres cubes de solution du sel de soude on emploie exactement 10 centimètres cubes de solution d'iode, la première est exacte, et si on n'emploie pas ce volume, mais une quantité moindre, par exemple 9,8 centimètres cubes, l'hyposulfite n'est pas pur, et il faut en prendre un poids plus grand pour préparer une solution normale décime.

Dans l'hypothèse précédente, 100 centimètres cubes de la solution du réactif ne contiennent que 98 pour 100 d'hyposulfite de sodium, et d'après la proportion :

$$24,8 : 98 = x : 100,$$
$$x = 25^{gr},306,$$

il aurait fallu peser 25 gr. 306 de ce sel, que l'on aurait étendus à un litre, pour avoir réellement la solution normale décime. Il résulte de là que pour préparer le litre de solution on a pris du sel de soude une quantité trop faible de 25,306 — 24,800 = 0 gr. 506, qu'il faudrait encore y ajouter. Mais comme pour plus de certitude on a essayé deux fois le titre en prenant à chaque fois 10 centimètres cubes, soit en tout 20 centimètres cubes du sel de soude, et que par suite il n'en reste plus maintenant que 1000 — 20 = 980 centimètres cubes, on rétablit le titre exact de la manière suivante :

1000 c. c. $Na^2S^2O^3$ contenaient $24^{gr},8$ d'hyposulfite de sodium.
On en a pris 20 c. c. = $0^{gr},496$ »

Par suite, il y a encore 24 gr. 304 d'hyposulfite de sodium. 1000 centimètres cubes doivent contenir 25 gr. 306; par conséquent, d'après la proportion :

$$1000 : 25,306 = 980 : x,$$

980 centimètres cubes doivent en renfermer :

$$x = 24^{gr},799.$$

Comme la solution contient déjà 24 gr. 304, il faut encore peser 24,799 — 24,304 = 0 gr. 495 d'hyposulfite de sodium et les dissoudre dans les 980 centimètres cubes restant de la solution du réactif; la solution est alors exactement normale décime. Il est indispensable d'essayer plusieurs fois la liqueur ainsi corrigée.

Dosage du manganèse avec le caméléon, d'après Winkler [1]. — Ce dosage peut être effectué exactement comme il a été indiqué pour le cobalt, en mélangeant avec du bioxyde de mercure la solution contenant le protochlorure de manganèse et titrant avec le caméléon. A cet effet, on dissout dans l'eau régale 1 ou 2 grammes de la substance à essayer, on fait bouillir, on neutralise à peu près avec un alcali, on étend avec beaucoup d'eau bouillante, on maintient à la température de 80°, on ajoute le bioxyde de mercure et l'on titre. La décomposition a lieu d'après l'équation suivante :

$$2MnCl^2 + 2(KMnO^4) + 7H^2O = 5(MnH^2O^3) + 2KCl + 4HCl$$

Pour que l'essai réussisse, il est nécessaire que la solution soit *aussi neutre que possible* et que le titrage soit effectué à l'*ébullition*, parce qu'à froid les précipités qui se forment sont plus pauvres en oxygène [2].

Suivant *Habich* [3], la présence d'acide sulfurique libre fait que l'on emploie un excès de caméléon, et s'il y a beaucoup de cet acide libre la réaction sur laquelle repose ce dosage ne se produit plus, et les mêmes inconvénients se produisent à un plus haut degré en présence d'acide chlorhydrique libre. La méthode est inapplicable en présence du peroxyde de fer et de l'oxyde de chrome; le nickel, le cobalt, le zinc, l'alumine et la chaux sont sans influence.

Dosage du peroxyde de manganèse utile dans les minerais de manganèse (dans la pyrolusite) par la méthode volumétrique. — Cet essai est effectué dans l'appareil représenté par la figure 170, comme il a été indiqué précédemment; 1 centimètre cube de solution d'hyposulfite de sodium correspond à 0 gr. 04357 de peroxyde

[1] *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. III, p. 265 et 420.
[2] D'après *Guyard*, *ibid.*, p. 373.
[3] *Ibid.*, p. 474.

de manganèse. On pèse pour l'essai 0 gr. 435, et alors les centimètres cubes d'hyposulfite employés indiquent immédiatement la teneur centésimale en peroxyde; on prend de la solution d'iodure de potassium un nombre de centimètres cubes égal à celui des centièmes en peroxyde de manganèse que l'on s'attend à trouver. Cette solution doit contenir 33 à 34 grammes d'iodure par litre et la distillation est terminée en quelques minutes. Beaucoup de manganèses renferment aussi du fer magnétique (minerais espagnols), ce dont on peut s'assurer en essayant le minerai au moyen d'une aiguille aimantée astatique; en pareil cas la méthode indiquée ici est tout aussi convenable, bien qu'il se dégage trop peu de chlore, une portion de l'oxygène libre du peroxyde étant employée à oxyder le protoxyde de fer du fer magnétique, et alors la méthode donne, il est vrai, un résultat trop faible [1], mais il ne s'agit que de déterminer la teneur en peroxyde utile.

Méthodes pondérales.

Dosage du peroxyde de manganèse utile dans les minerais (dans la pyrolusite), d'après la méthode de Will-Frésénius, modifiée par F. Mohr [2]. — La méthode est basée sur ce fait, que 1 atome d'acide oxalique est transformé en 2 atomes d'acide carbonique par 1 atome de peroxyde de manganèse, en même temps que le peroxyde est réduit en protoxyde :

$$MnO^2 + C^2O^3 = MnO + 2CO^2$$
$$(87\ MnO^2 = 88\ CO^2).$$

Le poids de l'acide carbonique dégagé est par suite presque égal au poids du peroxyde décomposé, et l'on connaît la quantité de ce dernier en déterminant le poids de l'acide carbonique dégagé. Afin d'empêcher la formation d'oxalate de manganèse et d'obtenir une décomposition plus vive, on ajoute un peu d'acide sulfurique. Suivant la teneur du minerai, on en prend pour l'essai 2 à 5 grammes, après avoir réduit la substance en une poudre extrêmement fine et l'avoir desséchée à 120°; on introduit ensuite la poudre dans le

[1] *Zeitschrift f. anal. Chemie*, t. VIII, p. 314.
[2] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édit. française, p. 601.

petit ballon de l'appareil représenté par la figure 171, on ajoute 30 à 40 centimètres cubes d'eau et l'on ferme avec un bouchon traversé par deux tubes; l'un de ces tubes est rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et l'autre, qui descend presque jusqu'au fond du ballon, est muni supérieurement d'un bout de tube en caoutchouc fermé avec une petite cheville de bois. Maintenant on verse par le tube rempli de pierre ponce 4 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré; cet acide expulse l'acide carbonique des carbonates qui peuvent se trouver dans la gangue du minerai. Si l'on a préalablement pesé le ballon en même temps que l'acide sulfurique contenu dans un petit verre, et si, une fois le dégagement gazeux terminé, on repèse le ballon avec le verre vide, mais non lavé, on connaît le poids de l'acide carbonique qui se trouvait dans la gangue et qui a été expulsé; avant de retourner l'appareil sur la balance, on enlève la cheville de bois, et, par un petit tube recourbé à angle obtus qui surmonte le tube à pierre ponce, on aspire l'acide carbonique qui reste dans le ballon. On remet ensuite la cheville en place, et alors on repèse l'appareil avec le verre où se trouvait l'acide sulfurique.



Fig. 171. — Appareil pour le dosage du peroxyde de manganèse.

La pesée effectuée, on enlève le vase à acide sulfurique et l'on place à côté de l'appareil un autre petit gobelet de verre dans lequel on a mis environ 4 grammes d'acide oxalique cristallisé, et l'on tare exactement l'appareil et le gobelet. On arrête la balance, on enlève le verre et l'appareil, on ouvre ce dernier avec la main gauche, on y fait tomber l'acide oxalique contenu dans le gobelet, on ferme rapidement l'appareil et l'on reporte sur la balance le gobelet de verre avec le reste d'acide oxalique qui peut s'y trouver. Le dégagement de l'acide carbonique commence immédiatement, et, lorsqu'il est près de s'arrêter, on chauffe l'appareil sur une petite flamme d'alcool, et par

là le dégagement recommence. Mais il ne faut pas élever la température jusqu'à 100°, parce qu'autrement l'acide oxalique serait décomposé par l'acide sulfurique seul en acide carbonique et oxyde de carbone. On continue de chauffer, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; lorsqu'il en est ainsi, le mélange, qui était d'abord noir, est devenu d'un brun pur, la surface du liquide est tranquille, et celui-ci paraît rouge lorsqu'on le regarde à travers le fond du ballon. On éloigne alors l'appareil de la flamme, on aspire l'air comme précédemment, on laisse refroidir, on porte de nouveau l'appareil sur la balance avec le gobelet de verre, et l'on pèse. La perte de poids représente l'acide carbonique dégagé, dont 100 parties correspondent à 98,86 parties de peroxyde de manganèse, et avec le chiffre ainsi trouvé, rapporté au poids de la prise d'essai, on déduit par le calcul la teneur centésimale en peroxyde de manganèse du manganèse essayé. On fait une deuxième expérience pour contrôler la première.

Méthode de Fikentscher [1] et Nolte [2]. — On fait bouillir le manganèse dans l'acide chlorhydrique, on combine le chlore qui se dégage par une solution de protochlorure de fer, et, comme dans le dosage du fer d'après *Fuchs*, on décompose par le cuivre métallique le perchlorure de fer ainsi formé. Il faut faire deux essais; pour le premier, on introduit dans le petit ballon représenté par la figure 172 (voyez page 269) 2 grammes du manganèse bien sec avec environ 25 grammes de sulfate de protoxyde de fer pur, exempt de peroxyde, et à peu près 10 grammes de cuivre en feuille exactement pesés. On verse ensuite sur le tout de l'acide chlorhydrique pur, de façon à remplir le ballon à moitié, et l'on fait bouillir, jusqu'à ce que la solution soit décolorée ou qu'elle n'offre plus qu'une coloration vert très clair et ne change pas, puis on lave le cuivre, on le dessèche et on le pèse.

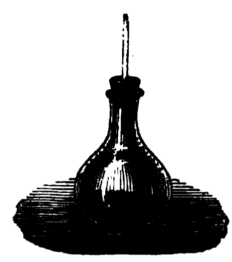


Fig. 172.

Pour le deuxième essai, on fait d'abord bouillir avec un poids égal de manganèse sans ajouter de cuivre, jusqu'à ce qu'on ne sente plus d'odeur de chlore, puis on ajoute une lame de cuivre

[1] *Erdmann's und Marchand's Journal*, t. XVIII, p. 160 et 173.
[2] *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1859, p. 149, et 1864, p. 374.

exactement pesée, et l'on opère comme précédemment, dans un appareil semblable. La perte en cuivre dans la seconde expérience correspond simplement au peroxyde de fer contenu dans l'essai, celle obtenue dans la deuxième au peroxyde de fer et au peroxyde de manganèse, et la différence des deux pertes représente le peroxyde de manganèse.

Comme maintenant,

$$Mn\,O^2 + 2Cu + 4\,HCl = Mn\,Cl^2 + 2\,Cu\,Cl + 2\,H^2O,$$

on a :

$$2\,Cu : Mn\,O^2 = 126{,}7 : 87{,}14 = m : x,$$

si l'on désigne par m la différence des deux pertes en cuivre et par x la quantité cherchée de peroxyde de manganèse.

Levol [1] oxyde une solution de protoxyde de fer de richesse connue au moyen du chlore dégagé par le manganèse, et il mesure avec une solution de permanganate de potassium la portion non oxydée de solution de protoxyde de fer.

D'après *Fr. Mohr* [2], on peut aussi déterminer très exactement la teneur en peroxyde par les liqueurs titrées en faisant absorber le chlore dégagé par une solution de bicarbonate de sodium et la mesurant ensuite avec l'arsénite de potassium. 1 centimètre cube de solution décime de ce sel correspond à 0 gr. 00436 de peroxyde de manganèse.

Dosage du manganèse par électrolyse, d'après A. Riche [3]. — On expose à l'action de deux éléments de *Bunsen* une solution sulfurique ou azotique ne contenant que du manganèse et seulement en petite quantité; en chauffant au bain-marie à 70 ou 90°, le manganèse se précipite sous forme de bioxyde, si l'on traite la solution dans un creuset de platine, qui forme le pôle positif, tandis que le pôle négatif est formé par une spirale de même métal. La précipitation du peroxyde de manganèse achevée, on décante sur un filtre, on brûle celui-ci dans un creuset en platine taré et l'on pèse. A froid, la précipitation est plus lente; la présence de beaucoup de fer est nuisible, et celui-ci doit être précipité par le carbonate de

[1] *Dingler's Journal*, t. LXXXV, p. 299; F. Mohr, *Traité d'analyse cnimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 189 et 609.
[2] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, p. 359.
[3] *Comptes rendus*, 23 juillet 1877.

baryum, et le liquide filtré est ensuite soumis à l'action du courant galvanique. La présence du cuivre, du nickel, du cobalt, du zinc, du magnésium, de l'aluminium, des alcalis et des terres alcalines est sans inconvénient.

Dosage des différents degrés d'oxydation contenus dans les manganèses, d'après Fr. Mohr [1].

On pèse deux échantillons égaux du manganèse à essayer, et on détermine directement dans l'un la perte d'acide carbonique en le traitant par l'acide oxalique, d'après la méthode de *Frésénius-Will* modifiée par *Mohr*, puis on transforme l'autre en oxyde rouge de manganèse $Mn^3 O^4$ par une très forte calcination au rouge blanc et on le traite comme le précédent.

L'oxygène libre cédé à l'acide oxalique par suite de l'action réciproque de ce dernier et des oxydes de manganèse s'élève à 16/88 ou 2/11 du poids de l'acide carbonique, ce qui représente le quatrième atome d'oxygène nécessaire pour former les 2 atomes d'acide carbonique. Si nous désignons par A l'acide carbonique dégagé par le manganèse naturel, cette quantité d'oxygène libre est :

$$\frac{2}{11} \times A = p.$$

L'oxyde rouge de manganèse obtenu par la calcination donne 3 atomes de protoxyde de manganèse et cède 1 atome d'oxygène pour former les 2 atomes d'acide carbonique, car :

$$Mn^3 O^4 = 3 Mn O + O.$$

Si l'on appelle B l'acide carbonique dégagé du manganèse calciné, on a :

$$88 : 213 = B : Mn O$$

(parce que $2 CO^2 = 88$ et $3 Mn O = 213$), d'où :

$$Mn O = \frac{213 \times B}{88} = 2,4205 \times B = m.$$

Si maintenant le manganèse soumis à l'essai contient x $Mn O^2$ et y $Mn^2 O^3$, on a :

$$x + y = m + p. \qquad (I)$$

[1] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées* 2e édition française, p. 616.

Le peroxyde de manganèse renferme $0{,}1836 = \frac{16}{87}$ d'oxygène disponible, le sesquioxyde de manganèse $0{,}101 = \frac{16}{158{,}3}$, et la quantité totale d'oxygène disponible est p; par conséquent, on a aussi :

$$0{,}1836 \times x + 0{,}101 \times y = p. \qquad \text{(II)}$$

De l'équation I on déduit :

$$y = m + p - x,$$

et de l'équation II :

$$y = p - \frac{0{,}1836 \times x}{0{,}101},$$

d'où il suit que :

$$m + p - x = p - \frac{0{,}1836 \times x}{0{,}101},$$
$$0{,}101\ (m + p) - 0{,}101 \times x = p - 0{,}1836 \times x,$$
$$0{,}0829 \times x = p - 0{,}101\ (m + p),$$

et :

$$x = p - \frac{0{,}101\ (m + p)}{0{,}0829}.$$

Si maintenant on connaît x, on trouve y, d'après l'équation (I), car

$$y = m + p - x.$$

Influence des substances étrangères sur la valeur des manganèses. — Toutes les substances étrangères solubles dans l'acide chlorhydrique, qui emploient par suite aussi de ce dernier acide, diminuent la valeur (le prix) du peroxyde de manganèse, et c'est pour cela que ces substances doivent être connues. On a déjà dit dans ce chapitre comment il faut procéder pour doser le fer; lors de la désagrégation par l'acide chlorhydrique, on mesure ce métal avec le protochlorure d'étain ou d'après la méthode de *Mohr*.

Le dosage des carbonates peut également être effectué comme il a été déjà indiqué ou bien de la manière suivante : On fait digérer à froid 1 ou 2 grammes du manganèse avec de l'acide azotique étendu, on filtre, on lave, on dessèche à 100° et l'on pèse à plusieurs reprises, jusqu'à ce que deux pesées successives concordent; la perte de poids représente les carbonates dont la majeure partie est formée par du carbonate de calcium.

On détermine la *teneur en humidité* en desséchant à 120° jusqu'à poids constant le manganèse dans un vase taré.

ARSENIC

Les essais d'arsenic sont effectués par voie sèche et par voie humide, et ils ont pour but de déterminer combien des substances soumises à l'essai on peut extraire d'*arsenic*, d'*acide arsénieux* ou de *sulfures d'arsenic*, et en outre de déterminer dans quelles proportions doivent se trouver les corps composant ces derniers pour produire de belles nuances.

Minerais d'arsenic.

1° *Löllingite*, *fer arsenical axotome* ($Fe As^2$), avec 72,8 p. 100 d'arsenic. — Minéral blanc d'argent ou gris d'acier; trait noir, cassant; dureté 5 à 5,5; poids spécifique 7,1 à 7,4. Dans le tube fermé, il donne un sublimé d'arsenic métallique; au chalumeau sur le charbon, forte odeur alliacée de sous-oxyde d'arsenic et enduit blanc d'acide arsénieux; dans le tube ouvert, on obtient un sublimé d'acide arsénieux. Celui-ci se volatilise sur le charbon très rapidement et facilement, et sur ce dernier il est réduit en arsenic métallique avec le sel de soude en dégageant une odeur d'ail. Traité seul sur le charbon, le minéral laisse un résidu noir magnétique.

2° *Mispickel*, *pyrite arsenicale* ($Fe As^2 + Fe S^2$), avec 46,6 p. 100 d'arsenic. — Blanc d'argent ou gris clair, trait noir, cassant; dureté 5,5 à 6; poids spécifique 6 à 6,2. Chauffé dans le tube fermé, il donne d'abord un sublimé rouge, puis un sublimé brun de sulfure d'arsenic; après quoi il se sublime encore de l'arsenic métallique; sur le charbon, il reste après l'expulsion de l'arsenic un globule noir magnétique.

3° *Minerais de cobalt, de nickel et d'étain arsénifères.*

Parmi les *produits des usines*, ce sont les *speiss* qui renferment le plus d'arsenic.

Essais d'arsenic par voie sèche.

Essai pour arsenic métallique; méthode par sublimation. — Dans un tube d'argile fermé à un bout, on introduit 250 à 300 grammes de la substance à essayer et l'on place par devant une couche de poudre de charbon; si la substance renferme de l'acide arsénieux, il faut d'abord la mélanger avec 30 ou 35 grammes de poudre de charbon, et si elle contient des sulfures métalliques, on ajoute un peu de carbonate de potassium ou de chaux pour combiner le soufre. On détermine par une expérience préliminaire les proportions convenables du mélange, car il ne doit pas se produire de sublimé coloré d'arsenic. On dispose le tube ainsi chargé dans un fourneau à vent, et sur le bout qui fait saillie à l'extérieur on adapte une lame de tôle, enroulée en spirale, on y lute une tute, et pendant une ou deux heures on chauffe le tube jusqu'au rouge. L'arsenic sublimé se trouve en majeure partie dans le tube formé par la spirale en tôle et il tombe lorsqu'on déroule celle-ci; il y en a aussi un peu dans la tute; on réunit les deux sublimés et on les pèse. Si le récipient est petit et s'il n'est pas chauffé plus fortement que les vapeurs arsenicales qui distillent, le sublimé d'arsenic est blanc; il offre alors un éclat métallique intense, il est écailleux et peu oxydable à l'air; on le nomme *pierre à mouches* (arsenic écailleux), et c'est un article de commerce. Lorsqu'au contraire le récipient est grand et beaucoup plus froid que les vapeurs d'arsenic, on obtient un produit gris pulvérulent qui est appelé *arsenic gris*.

Essai pour acide arsénieux. — On prend un tube de verre difficilement fusible ouvert aux deux bouts et recourbé à une extrémité; on introduit 5 grammes de la substance à essayer dans la branche la plus longue, qui est un peu inclinée à angle aigu sur la plus courte, et l'on adapte celle-ci dans le col d'un flacon de Woulf dont la tubulure est mise en communication avec un aspirateur, à l'aide duquel pendant l'expérience on fait passer un courant d'air à travers l'appareil. Lorsque tout est préparé, on chauffe avec une lampe la portion du tube contenant la substance; en même temps, on met

l'aspirateur en activité, et, lorsqu'il ne se produit plus de sublimé d'acide arsénieux, on fait passer ce dernier dans la partie recourbée du tube, en chauffant le dépôt au moyen de la lampe; on coupe cette partie du tube, avec une barbe de plume on en retire l'acide arsénieux, on y ajoute celui qui s'est condensé dans le flacon, et on pèse le tout.

ESSAI POUR SULFURE D'ARSENIC. — En faisant cet essai on a pour but de déterminer quelle quantité de sulfure d'arsenic on peut extraire des substances soumises à l'examen ou bien de rechercher dans quelles proportions les matières nécessaires pour la préparation du sulfure doivent être employées pour que le produit offre la couleur la plus belle ou présente une nuance déterminée.

Essai pour réalgar. — En grand, on obtient le *réalgar (bisulfure d'arsenic, arsenic rouge)* en chauffant un mélange de pyrite de fer et de mispickel (pyrite arsenicale), dont ordinairement on prend parties égales, bien que cela ne corresponde pas exactement aux proportions stéchiométriques. C'est pourquoi on fait d'abord quelques expériences préliminaires, et ensuite on introduit dans un tube de verre fermé à un bout 50 grammes des substances mélangées dans les proportions indiquées par les essais préalables; on chauffe le tube dans la partie où se trouve le mélange, et, la sublimation achevée, on détache le sublimé adhérent au tube avec une barbe de plume, et on le pèse; si le sublimé n'offre pas une couleur uniforme, on le refond à l'abri de l'air dans un creuset de porcelaine, et on peut l'obtenir avec une couleur plus claire en ajoutant du soufre ou avec une couleur plus foncée en ajoutant de l'arsenic. Le réalgar doit être d'un beau rouge orange et transparent et offrir une légère teinte brunâtre. Théoriquement, il faut pour préparer le réalgar ($As^2 S^2$) un mélange de 130,4 parties de pyrite de fer et de 152,1 partie de pyrite arsenicale; mais ces proportions doivent toujours être modifiées, parce que l'extraction du soufre et de l'arsenic par sublimation est incomplète.

Essai pour orpiment. — On obtient l'*orpiment (trisulfure d'arsenic, arsenic jaune, verre jaune)* en fondant ensemble de l'acide arsénieux et du soufre; on emploie ordinairement pour 100 parties d'acide arsénieux 14 à 17 parties de soufre. On prend pour l'essai 10 à 20 grammes du mélange, que l'on fond dans un petit ballon jusqu'à sublimation commençante, ou bien, comme dans l'essai pour réalgar, on produit un sublimé, que l'on refond. L'orpiment naturel

a pour composition $As^2 S^3$; l'orpiment préparé artificiellement est toujours un mélange d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic, qui, si on les fond ensemble dans les proportions stéchiométriques de 246 de trisulfure d'arsenic et de 198 d'acide arsénieux, donnent toujours des couleurs jaunes moins belles que lorsqu'on prend moins de soufre.

Le réalgar est le plus facilement fusible, l'orpiment l'est un peu plus difficilement, l'acide arsénieux fond le plus difficilement.

Essais d'arsenic par voie humide.

DÉTERMINATION DE LA TENEUR TOTALE EN ARSENIC PAR L'ANALYSE PONDÉRALE. — Dans un creuset de porcelaine, on fond 1 gramme de la substance réduite en poudre avec 4 à 5 grammes de salpêtre et 2 grammes de carbonate de sodium calciné; le creuset ne doit être rempli qu'à moitié; on dissout dans l'eau bouillante les arséniates alcalins, on filtre, on ajoute un peu d'acide azotique au liquide filtré, on évapore à sec pour séparer la silice, on reprend le résidu par de l'eau acidifiée avec de l'acide azotique, et l'on filtre. On sursature le liquide filtré par l'ammoniaque, on ajoute du chlorure d'ammonium, et avec la mixture ammoniacale de magnésie on précipite l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien, que, après douze à quatorze heures de repos, on sépare par filtration sur un filtre desséché à 100° et pesé; on lave à l'eau ammoniacale, et l'on dessèche le filtre et son contenu à 100°, jusqu'à poids constant. 100 parties d'arséniate ammoniaco-magnésien contiennent 60,51 d'acide arsénique; il est dès lors facile de calculer la teneur en arsenic, sachant que 100 parties d'acide arsénique correspondent à 65,21 parties d'arsenic ou à 86,08 parties d'acide arsénieux.

D'après *Maercker*, on prépare la mixture ammoniacale de magnésie avec 110 parties de chlorure de magnésium cristallisé, 140 parties de chlorure d'ammonium, 700 parties d'ammoniaque concentrée et 1300 parties d'eau.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX, D'APRÈS FR. MOHR [1]. — On dissout dans du carbonate de sodium, de la substance contenant l'acide arsénieux, une quantité telle qu'il n'y ait en dissolution

[1] *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 345.

qu'environ 0 gr. 1 d'acide arsénieux, on ajoute de la solution d'amidon, on étend fortement et l'on titre jusqu'au bleu avec la solution décime d'iode :

$$2\,(KAsO^2) + 4\,I + 2\,K^2O = 2\,(KAsO^3) + 4\,KI.$$

L'oxydation de l'acide arsénieux n'est complète qu'en solution alcaline. 1 centimètre cube de solution décime d'iode correspond à 0 gr. 0045 d'acide arsénieux. Mais les résultats ne sont très exacts qu'avec des substances pures, et la méthode n'est applicable qu'à l'acide arsénieux (non au trisulfure d'arsenic) [1].

Fixation du titre de la solution décime d'iode [2]. — La valeur chimique de la solution décime d'iode doit être déterminée avec de l'acide arsénieux pur, c'est-à-dire exempt de soufre, et les alcalis employés ne doivent pas non plus contenir de soufre; c'est pourquoi il faut s'assurer si l'acide arsénieux se trouve dans ces conditions; à cet effet, on le sublime dans une capsule de porcelaine recouverte par une autre capsule; quand la sublimation a commencé, on arrête, on laisse refroidir et l'on examine le premier dépôt de vapeur condensée; s'il est blanc, il n'y a pas soufre; si au contraire il est coloré, on continue la sublimation jusqu'à ce que le dépôt soit blanc; on change alors la capsule supérieure, et on continue l'opération. De l'acide pur broyé très fin, on pèse 4 gr. 95, que l'on dissout dans un ballon avec du bicarbonate de sodium et environ 200 centimètres cubes d'eau; on décante la solution claire dans un ballon d'un litre, on ajoute encore un peu de sel de soude et d'eau, jusqu'à dissolution complète, on verse dans un ballon d'un litre, on ajoute encore 20 à 25 grammes de bicarbonate de sodium et l'on remplit jusqu'à la marque. De cette dissolution on mesure avec une pipette 10 centimètres cubes, auxquels on ajoute de la solution d'amidon, du bicarbonate de sodium et environ 150 centimètres cubes d'eau, et maintenant on titre avec la solution d'iode jusqu'à ce que la dernière goutte produise une coloration bleue, qui ne doit pas disparaître lorsqu'on ajoute du carbonate de sodium.

Clermont et *Frommel* [3] ont observé que les sulfures des groupes

[1] Mohr, *Traité d'analyse chimique à l'aide de liqueurs titrées*, 2e édition française, p. 345.
[2] *Ibid.*, p. 342.
[3] *Bulletin de la Société chimique*, 1878 t. XXIX, p. 290.

or-étain et cuivre-argent, à l'exception des sulfures de cuivre, de bismuth et de mercure, sont décomposés dans l'eau bouillante avec formation d'hydrogène sulfuré et d'oxydes métalliques, et que, dans le cas de la présence de sulfure d'arsenic, l'acide arsénieux formé entre complètement en dissolution; pour doser l'arsenic, il faut, à l'aide de la fiole à jet, faire tomber dans un gobelet de verre les sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré et lavés sur le filtre, les faire bouillir avec de l'eau pendant vingt-cinq à trente minutes, puis filtrer de nouveau; tout l'arsenic, et seulement ce corps, doit se trouver dans le liquide filtré sous forme d'acide arsénieux.

On a cru pendant longtemps que le sulfure d'arsenic n'était pas attaqué par l'eau bouillante ou qu'il n'était que très peu altéré; comme la méthode de séparation qui vient d'être mentionnée permet de doser très commodément l'arsenic par l'analyse volumétrique, j'ai effectué quelques analyses de speiss contenant de grandes quantités d'arsenic (jusqu'à 30 p. 100), afin de me rendre compte de cette curieuse réaction du sulfure d'arsenic.

Les résultats de mes expériences m'ont appris que cette décomposition n'est jamais complète; une ébullition de une demi-heure à une heure avec de l'eau produit bien la décomposition d'une partie du sulfure d'arsenic; aussi ai-je trouvé que la portion entrée en solution sous forme d'acide arsénieux était assez considérable, car elle représentait en moyenne environ 25 p. 100 de la teneur en arsenic déterminée par voie analytique dans les substances essayées. Il résulte de là qu'en aucun cas cette méthode ne peut servir pour la séparation de l'arsenic d'avec les autres métaux et le dosage de ce corps.

SOUFRE

Suivant le but que l'on se propose en faisant un essai de soufre, la méthode à suivre est très différente; dans quelques usines, on effectue surtout les déterminations suivantes :

1° Détermination du *rendement en matte* d'un minerai ou *essai pour matte;*

2° Détermination de la *quantité de matte retenue* par une scorie;

3° Détermination de la *quantité de soufre extractible* d'un minerai sulfuré;

4° Détermination du *degré de grillage* d'un minerai ou d'un produit métallurgique grillé;

5° Détermination de l'*acide sulfureux contenu dans les gaz de grillage.*

Quelques-uns de ces essais sont faits par voie sèche, d'autres par voie humide.

On se sert pour l'extraction du soufre ou de l'acide sulfurique des subtances suivantes :

1° MINERAIS.

a. Soufre natif. — Il se rencontre soit en masses compactes, soit sous forme de *terre sulfureuse* contenant des quantités variables de soufre. Chauffé dans le tube ouvert, il sublime, à 180° il fond, et à 270° il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue en dégageant l'odeur caractéristique d'acide sulfureux que tout le monde connaît.

b. Pyrite, *pyrite de fer*, *fer sulfuré jaune* et *marcassite*, *pyrite rayonnée* ($Fe\,S^2$), avec 53,3 pour 100 de soufre. — Minéraux jaune bronze ou jaune d'or, quelquefois bigarrés; trait noir brun, dureté 6 à 6,5, poids spécifique 4,6 à 5,2. Dans le tube ouvert, ils donnent des sublimés de soufre; dans le tube fermé, ils dégagent de l'acide

sulfureux; sur le charbon, dans la flamme intérieure, ils fondent, après expulsion du soufre en excès, en un globule noir gris magnétique.

On emploie spécialement pour la préparation de l'acide sulfurique :

c. Les *minerais sulfurés de plomb, d'argent, de cuivre et de zinc.*

2° Parmi les *produits des usines*, les MATTES.

Essais de soufre par voie sèche.

DÉTERMINATION DU RENDEMENT EN MATTE. ESSAI POUR MATTE. — Cet essai a pour but la détermination de la quantité de sulfure métallique que fournissent un minerai ou une pyrite employée comme fondant lorsqu'on les fond.

On introduit dans une tute 5 grammes de la substance en poudre mélangée avec 0 gr. 5 de colophane; on met par-dessus 10 à 15 grammes de borax et 1 ou 2 grammes de verre exempt de métaux, et aux minerais quartzeux on ajoute encore environ 5 grammes de marbre ou de spath fluor, on couvre avec une couche épaisse de sel marin, sur laquelle on met un petit morceau de charbon, on place le couvercle de la tute et on lute, puis on élève peu à peu la température jusqu'au rouge jaune, en chauffant pendant une heure environ. Les sulfates sont alors réduits en sulfures métalliques; les sulfures à un haut degré de sulfuration sont transformés en combinaisons moins sulfurées, et tous se rassemblent sous forme d'un régule au-dessous de la scorie, qui contient les terres en dissolution. Après le refroidissement, on casse la tute, on sépare avec soin le régule de la scorie et on le pèse immédiatement, parce que les régules riches en sulfure de fer ou uniquement formés de cette combinaison s'effleurissent très rapidement, à cause du sulfure de sodium qu'ils renferment.

L'essai et le contre-essai ne doivent pas différer de plus de 1 p. 100; la scorie doit être bien fondue, vitreuse et se détacher facilement; elle doit être acide, parce qu'alors la séparation de la matte a lieu plus complètement, et que celle-ci ne retient aucune particule de scorie.

On casse la matte-régule et on juge ses qualités d'après l'aspect de la cassure. Un régule se composant simplement de sulfure de fer est

jaune bronze et finement granuleux dans la cassure, tandis qu'un régule de cuivre pyriteux est d'un jaune plus foncé et un régule de cuivre sulfuré gris bleu; les régules de plomb sulfuré sont gris blanc et lamelleux, ceux de zinc sulfuré sont rayonnés ou feuilletés avec couleur grise, et, lorsqu'il y a beaucoup de zinc, le bouton est anguleux, et, à cause de sa fusibilité difficile, il ne peut pas être séparé convenablement de la scorie. L'arsenic et l'antimoine rendent le régule gris et finement granuleux dans la cassure, plus ou moins semblable à un speiss, et parfois il se produit deux couches superposées, un speiss et une matte. Moins la matte contient de fer sulfuré, plus elle met de temps à s'effleurir; souvent elle ne s'effleurit qu'au bout de quelques jours, et les mattes de zinc ne s'effleurissent pas du tout.

Aux minerais *pauvres en matte*, on ajoute pour favoriser la formation du régule une quantité pesée de cuivre ou de pyrite pure, dont la richesse en matte est connue, que l'on retranche ensuite du poids du régule obtenu.

A *Pribram*, on pèse 5 grammes des pyrites à essayer et on les charge dans une tute avec les deux tiers d'un mélange composé de 10 grammes de verre de borax et 50 grammes de verre ordinaire, puis on mêle avec 0 gr. 5 de poudre de charbon, on met par-dessus le troisième tiers du mélange, on couvre avec du sel marin, on ajoute un petit morceau de charbon, on ferme la tute et on lute; on introduit le vase dans un fourneau à vent à la houille chauffé à une température rouge moyenne, et, dès qu'il a pris la température du four, on ajoute du charbon et l'on fond pendant trente à trente-cinq minutes, en chauffant jusqu'au rouge clair.

Détermination de la quantité de matte retenue par une scorie. — Les scories peu silicifiées retiennent dans leur masse des particules de matte. Pour déterminer la quantité de ces particules, laquelle décide aussi si une scorie peut être soumise ou non à un traitement métallurgique, on procède à *Pribram* de la manière suivante : on charge 30 grammes de scorie avec 20 grammes de verre de borax et 50 grammes de verre ordinaire, on couvre avec du sel marin, on met sur celui-ci un petit morceau de charbon et l'on fond au rouge jaune pendant une demi-heure à trois quarts d'heure.

Détermination de la quantité de soufre extractible des terres sulfureuses et des pyrites. Essai pour soufre. — On sublime 1/2 à 1 kilogramme de la substance à essayer en chauffant au rouge

intense dans une cornue en terre, au col de laquelle est adapté un tube de porcelaine dont l'extrémité libre plonge un peu dans de l'eau contenue dans une capsule; une partie du soufre coule dans l'eau, l'autre partie se dépose sous forme de sublimé à l'intérieur du tube de porcelaine. Lorsqu'il ne distille plus de soufre, on enlève le tube, on le chauffe, on fait couler le soufre dans l'eau, on le rassemble, on le dessèche et on le pèse.

Essai pour soufre des terres sulfureuses, d'après Th. Gerlach [1]. — Cette méthode est une imitation du procédé indiqué par *Gerlach* pour l'extraction en grand du soufre des terres sulfureuses, et elle repose sur la volatilisation et la distillation du soufre au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. On se sert pour cela de l'appareil représenté par la figure 173. Avec une quantité pesée de la substance à essayer on remplit au quart ou au tiers une petite cornue tubulée *a* d'environ 150 à 200 centimètres cubes de capacité, qui est placée de façon que l'extrémité de son col plonge au-dessous du niveau de l'eau contenue dans la capsule *b*. Dans la tubulure de la cornue est fixé, au moyen d'un bouchon, un tube de verre *c*, qui descend à environ 8 millimètres de la surface de la substance contenue dans la cornue et qui est mastiqué avec du plâtre dans un tube en fer ayant un diamètre de 1 centimètre et enroulé plusieurs fois sur lui-même dans une portion de son étendue; la partie enroulée offre une longueur d'environ 1 mètre, et elle est placée dans un fourneau à vent, où on la chauffe au rouge pendant l'expérience.

A l'autre extrémité *e* du tube en fer est mastiqué le tube de verre *f* muni d'un robinet *h* et sur lequel s'embranche un autre petit tube *k* pourvu également d'un robinet *g*; l'extrémité recourbée du tube *f* est fixée dans le bouchon du ballon *i* contenant quelques litres d'eau.

Lorsque l'échantillon pesé de la substance à essayer a été introduit dans la cornue, que le tube en fer a été placé dans le fourneau et que les deux parties de l'appareil ont été réunies, on remplit le ballon avec de l'eau, on réunit celui-ci au tube en fer et l'on chauffe l'eau qu'il contient à l'ébullition. En même temps, on chauffe le fourneau, jusqu'à ce que le tube soit porté au rouge, puis la cornue *a*, au moyen d'une petite flamme. Au début, le robinet *h* est fermé, et, *g* étant ouvert, la vapeur d'eau se dégage par la branche *k*; mais,

[1] *Dingler's Journal*, t. CCXXX p. 66.

dès que en *a* le soufre commence un peu à sublimer, on ferme le robinet *g* et l'on ouvre *h*. La vapeur d'eau est maintenant forcée de traverser le tube en fer; elle passe, ainsi surchauffée, sur la substance contenue dans la cornue, et elle entraîne sous forme de vapeurs le soufre en fusion dans la capsule *b*, où celui-ci se rassemble au fond

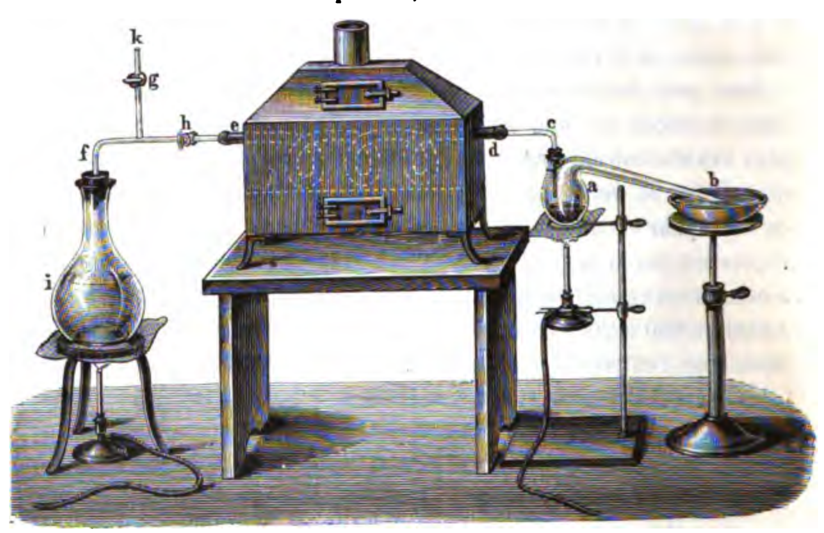


Fig. 173. — Appareil pour le dosage du soufre dans les terres sulfureuses.

de l'eau en une masse jaune clair pur, que l'on enlève une fois la distillation terminée, que l'on dessèche et que l'on pèse.

La cornue *a* doit se trouver tout près de l'appareil surchauffeur, afin que la vapeur sortant de ce dernier ne puisse pas se refroidir avant d'arriver au contact de la matière essayée.

Détermination approximative du rendement possible en soufre des pyrites, d'après Anthon [1]. — On introduit 2 grammes de pyrite en poudre grossière dans un tube de verre difficilement fusible, fermé à un bout, long de 25 à 30 centimètres et d'un diamètre de 8 millimètres ; afin d'empêcher la circulation de l'air, par lequel le soufre serait brûlé, on place dans le tube un autre tube, un peu plus étroit, également fermé à un bout, et que l'on pousse, son extrémité fermée étant tournée en dedans, de façon que celle-ci se trouve à une distance de la pyrite à peu près égale à 7 millimètres ; on chauffe

[1] *Dingler's Journal*, t. CLXI, p. 115 ; *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 111.

l'appareil ainsi disposé jusqu'à ce que le verre commence à se ramollir, puis on laisse refroidir, on coupe le bout de tube sur lequel s'est déposé le sublimé de soufre et on le pèse, puis en chauffant on volatilise le soufre et on pèse de nouveau ; la différence des deux pesées fait connaître le poids du soufre.

Détermination de la teneur des pyrites quartzeuses en fer sulfuré pur, d'après Anthon [1]. — Cette détermination n'est également qu'approximative et elle consiste en une mensuration ; la méthode repose sur la différence des poids spécifiques de la pyrite de fer (4,9 à 5) et du quartz (2,8). On prépare d'abord un tube gradué de la manière suivante : Dans un tube de verre long de 15 centimètres et de 7 à 8 millimètres de diamètre, on introduit 8 gr. 75 de fer sulfuré pur réduit en poudre fine et on le frappe plusieurs fois jusqu'à ce que la substance ne se tasse plus ; avec un trait de lime, on marque le niveau de la poudre dans le tube de verre, on vide la pyrite et on la remplace par un poids égal de quartz pulvérisé et tamisé au même grain, on frappe également le tube jusqu'à ce que le volume ne change plus, et on marque aussi le niveau avec un trait de lime. On divise en 50 parties l'espace compris entre les deux traits, et chaque division correspond à 2 pour cent de fer sulfuré. On pulvérise la pyrite quartzeuse à essayer, on la passe sur le même tamis et dans le tube gradué, on mesure le volume qu'occupent 8 gr. 75 de la poudre. Les pyrites ferrugineuses impures contenant d'autres sulfures métalliques ne peuvent pas être essayées de cette manière ; pour les pyrites qui ont une gangue autre que le quartz, on prépare des tubes gradués particuliers, en procédant comme il vient d'être dit.

Essais de soufre par voie humide.

Détermination pondérale du degré de grillage d'un minerai ou d'un produit métallurgique. — On ne parvient jamais à éliminer par le grillage tout le soufre d'un minerai ou d'un produit métallurgique, et cependant la réussite des fusions subséquentes dépend fréquemment d'un grillage plus ou moins parfait ; c'est pourquoi il est important de connaître la quantité du soufre resté dans la pyrite grillée (la teneur en acide sulfurique de celle-ci), soufre qui dans

[1] *Dingler's Journ.*, t. CLXI, p. 115 ; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. I, p. 111.

une fusion réductrice donne lieu à la formation d'une matte, ce qui est une circonstance défavorable; et ordinairement les ouvriers sont passibles d'une amende lorsqu'ils n'ont pas conduit le grillage avec tont le soin désirable.

Cet essai se pratique de la manière suivante : On dissout dans l'eau régale 1 ou 2 grammes de la substance réduite en poudre, on filtre pour séparer le résidu insoluble, on étend fortement le liquide filtré, on chauffe et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ; on laisse déposer, et, après avoir séparé par le filtre le précipité de sulfate de baryum, on le dessèche, on le calcine et on le pèse; ou bien on désagrège avec quatre fois le poids de carbonate de sodium et de salpêtre ou simplement avec du salpêtre, on dissout dans l'eau, on filtre, on évapore à sec le liquide filtré pour séparer la silice, on reprend avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir pour expulser l'acide azoteux, on précipite par le chlorure de baryum et on procède comme plus haut. Dans les usines, on effectue la désagrégation dans des capsules en fer chauffées dans un moufle, et, pour pratiquer cet essai d'après la seconde méthode, il est nécessaire que la pyrite grillée soit exempte de sulfate de calcium ou de baryum, parce que l'acide sulfurique contenu dans ces corps serait déterminé en même temps.

Dans les usines du *Hartz inférieur* on procède de la manière suivante, pour doser le soufre dans les minerais bruts et dans les minerais grillés : on fait digérer à froid pendant plusieurs heures 1 gr. 875 de la substance avec de l'acide azotique concentré fumant, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'acide azoteux soit éliminé; après quoi on étend avec de l'eau, on filtre et on précipite par le chlorure de baryum.

Dosage volumétrique du soufre dans les pyrites. — *Anthon*[1] désagrège la substance à essayer avec 4 à 5 fois son poids de salpêtre et 1 fois 1/2 son poids de carbonate de sodium calciné; il épuise la masse par l'eau bouillante et titre la solution filtrée et refroidie au moyen du chlorure de baryum.

Wildenstein[2] précipite l'acide sulfurique avec un volume connu et en excès d'une solution titrée de chlorure de baryum, et avec une

[1] *Dingler's Journal*, t. CLXI, p. 115.
[2] *Berg-und Hüttenmännische Zeitung*, 1863, p. 6.

solution de chromate neutre de potassium il détermine la quantité de chlorure de baryum ajouté en excès ; on trouve par différence la quantité de solution de chlorure de baryum qui a été nécessaire pour précipiter l'acide sulfurique.

Pelouze [1] désagrège le fer sulfuré avec 5 parties de carbonate de sodium, 7 parties de chlorate de potassium et 5 parties de chlorure de sodium; il épuise la masse par l'eau, et dans la solution filtrée il dose le carbonate de sodium non saturé au moyen de l'acide sulfurique normal ; en retranchant de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer tout le carbonate de sodium pesé la quantité employée pour le titrage, on connait immédiatement la proportion de l'acide sulfurique contenu dans la pyrite. Lorsqu'on essaie des pyrites grillées, il est inutile d'ajouter du sel marin.

Kolb [2] recommande pour doser le soufre dans les pyrites de mélanger l'échantillon pesé avec des quantités pesées de bioxyde de cuivre et de carbonate de sodium, et de chauffer le mélange à l'air; le soufre est alors transformé rapidement et complètement en acide sulfurique. La réaction a lieu sans fusion, et la méthode repose sur la grande affinité du cuivre pour le soufre, ainsi que sur la propriété que possède le sulfure de cuivre de se changer très facilement en sulfate, lorsqu'on le chauffe au contact de l'air même au-dessous du rouge sombre. Des pyrites grillées réduites en poudre très fine on pèse 5 grammes, lorsqu'on suppose une teneur en soufre de 10 p. 100, ou 10 grammes si le grillage est plus parfait; on mélange intimement avec 50 grammes de bioxyde de cuivre en poudre très fine et 5 grammes de carbonate de sodium, on chauffe dans une capsule en fer, en cuivre ou en platine, en maintenant la température assez basse pour qu'elle ne dépasse jamais le rouge commençant, et pendant ce temps on brasse avec une baguette de verre ou un fil métallique. En un quart d'heure, l'opération est terminée; on traite ensuite la masse par l'eau bouillante, on filtre, et par voie volumétrique on détermine la quantité de carbonate de sodium non transformée en sulfate.

Détermination de la teneur en soufre des pyrites cuprifères et de ces mêmes pyrites grillées, d'après Frésénius [3]. — Dans un creuset en platine on mélange à l'aide d'une baguette de verre 0 gr. 5 de

[1] *Comptes-rendus*, t. LIII, p. 685.
[2] *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 407.
[3] *Ibid.*, t. XVI, p. 339.

la substance réduite en poudre et très sèche avec 10 parties d'un mélange de 1 partie de salpêtre et de 2 parties de carbonate de sodium, on couvre avec une couche du mélange précédent et l'on fond peu à peu, on maintient quelque temps en fusion et on laisse refroidir ; on épuise bien la masse fondue par l'eau chaude ; afin de précipiter le plomb qui peut se trouver dans la solution alcaline, on fait passer dans celle-ci un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que la potasse caustique soit transformée en carbonate, on décante sur un filtre, on fait bouillir le résidu avec une solution de carbonate de sodium, enfin on filtre et on lave avec de l'eau bouillante, à laquelle on a ajouté un peu de carbonate de sodium, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne réagisse plus sur le chlorure de baryum.

On recueille le liquide filtré et l'eau de lavage dans un ballon, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit dégagé, puis on évapore à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique, afin d'expulser tout l'acide azotique ; on humecte le résidu avec 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, on chauffe, on filtre et l'on verse du chlorure de baryum en léger excès. On laisse déposer, on filtre, on lave le précipité à l'eau bouillante, on le dessèche, on incinère le filtre, on ajoute le précipité à la cendre et l'on calcine.

Afin d'obtenir plus pur le précipité calciné, on le chauffe à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis on étend le liquide, on le verse sur un petit filtre, on évapore le liquide filtré presqu'à siccité au bain-marie, après addition de quelques gouttes de chlorure de baryum, on étend, on filtre sur un petit filtre, on lave celui-ci, on le dessèche et on l'incinère dans un spirale de platine au-dessus du creuset, où se trouve la masse principale du sulfate de baryum, qui a été desséché pendant ce temps, puis on calcine la cendre avec le précipité et l'on pèse.

Si l'acide chlorhydrique ou les matières employées pour la désagrégation ne sont pas exempts d'acide sulfurique, on détermine la quantité de ce dernier, on opère avec des quantités de réactifs pesées ou mesurées, et, avant de calculer le soufre, on retranche la proportion de sulfate de baryum qui correspond à la quantité des réactifs employés.

On réduit en poudre fine les *pyrites cuprifères grillées*, et comme précédemment on mélange 1 gramme de la poudre sèche avec

5 parties d'un mélange de 4 parties de carbonate de sodium anhydre et de 1 partie de salpêtre, on couvre avec une couche de ce mélange, et l'on opère comme il a été dit précédemment.

Dosage de l'acide sulfureux dans les gaz de grillage.

A *Freiberg*, on se sert de l'appareil suivant (fig. 174) pour la détermination de la teneur des gaz qui arrivent dans les chambres à acide sulfurique. A est le vase à absorption, il est en verre et fermé hermétiquement avec un couvercle en fer blanc; dans ce couvercle sont pratiquées deux ouvertures; dans l'une s'adapte un tube en laiton *b* recourbé à angle droit, qui est muni d'un robinet à trois voies *c* et sur lequel est mastiqué un tube de verre *d*, étiré en pointe et descendant tout près du fond du vase. La deuxième ouverture est fermée avec un bouchon de liège, dans lequel est fixé un tube de verre *f*, également recourbé à angle droit; afin d'assurer la fermeture hermétique de l'ouverture, le bouchon est fixé solidement avec une capsule munie intérieurement d'un pas de vis. Le vase en fer blanc B sert d'aspirateur, et au moyen d'un ajutage latéral et d'un tube en caoutchouc, il est mis en communication avec le vase à absorption; il se termine par un tube pointu, que l'on peut fermer au moyen du robinet *a*. C est une éprouvette graduée.

Pour déterminer la teneur d'un gaz en acide sulfureux, on le fait arriver en A par un tuyau en caoutchouc, après la fermeture hermétique de tous les joints de l'appareil. A cet effet, on ouvre le robinet *c*, on remplit à peu près les deux tiers de A avec de l'eau et B presque complètement par l'ouverture *g*, que l'on referme immédiatement. Maintenant on ajoute en A un peu de solution d'iode (1 gr. 27 dans un litre de solution d'iodure de potassium) et de solution d'amidon, qui colorent l'eau en bleu, et, après avoir bien fermé toutes les ouvertures et les robinets, on ouvre le robinet *a*; l'eau s'écoule alors, et son écoulement s'arrête lorsque, par suite de la raréfaction en A et B, le liquide de B est supporté par la pression de l'air atmosphérique extérieur. A ce moment, on ferme *a* et l'on tourne le robinet *c*, de façon que le gaz à essayer arrive en A; après quoi on ouvre *a*, de manière que l'eau de B ne s'écoule que lentement et que le gaz ne pénètre que par bulles du tube de verre *d* dans le vase A; mais, dès que le liquide bleu contenu dans ce der-

nier est décoloré, on ferme rapidement *a*. Maintenant on enlève le bouchon *e* et l'on ajoute un volume mesuré de solution d'iode, qui colore de nouveau le liquide en bleu; on ferme ensuite *c* avec soin, et l'on ouvre avec précaution le robinet *a* ; il coule encore de l'eau,

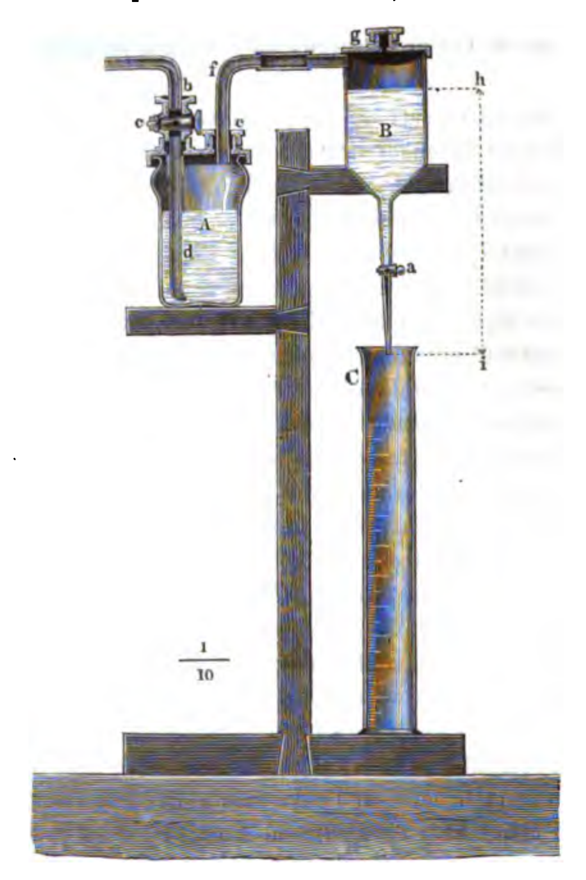


Fig. 174. — Appareil pour le dosage de l'acide sulfureux dans les gaz de grillage.

qu'on laisse goutter jusqu'à ce que le liquide contenu dans le tube *d*, par suite du nouvel abaissement de pression intérieure, soit descendu jusqu'à la pointe. On ferme alors rapidement le robinet *a*, on place l'éprouvette graduée au-dessous de B, on ouvre *c* et *a* avec précaution et on laisse couler l'eau jusqu'à décoloration complète du liquide de A, ce qui vers la fin a lieu très rapidement ; la décoloration achevée, on ferme rapidement *a*, et on lit sur l'éprouvette le volume de l'eau écoulée.

1 centimètre cube de solution d'iode correspond à 0 milligr. 32 d'acide sulfureux, et si l'on a introduit en A pour la décoloration *n* centimètres cubes de solution d'iode, ces centimètres cubes indiquent 0,00032 $\times$ *n* d'acide sulfureux; à la température de 0° et à 760 millimètres de pression barométrique, cela correspond à un volume de 0,1104 $\times$ *n* centimètres cubes. Si maintenant *m* est le nombre de centimètres cubes de l'eau écoulée, la teneur centésimale en volume du gaz essayé en acide sulfureux est donnée, abstraction faite de la pressien barométrique et de la température, par la formule suivante :

$$V\ 0/0 = \frac{11,04 \times n}{m + 0,1104 \times n}.$$

Ordinairement, il n'est pas nécessaire d'effectuer les corrections relatives à la température et à la pression, et l'erreur due à l'absorption d'autres gaz (l'acide carbonique notamment) en même temps que l'acide sulfureux peut être négligée dans la pratique. De même, la présence de vapeur d'eau dans un gaz n'a aucune influence fâcheuse, lorsque la conduite est suffisamment longue pour refroidir le gaz à la température de l'air ambiant.

Lorsqu'on a fait plusieurs expériences, le liquide décoloré redevient bleu spontanément au bout de quelque temps, parce que sa teneur en acide iodhydrique est devenue assez grande pour que cet acide se décompose et que par suite de l'iode soit mis en liberté. Il faut alors vider le vase A et le remplir avec de l'eau fraîche mélangée avec de l'empois d'amidon.

Lorsqu'on doit effectuer les corrections relatives à la pression et à la température, il faut mesurer la hauteur de la colonne d'eau *hi* et en tenir compte ; cependant, comme on l'a déjà fait remarquer, il suffit dans la plupart des cas de déterminer le volume d'après la formule simple donnée plus haut.

SEL MARIN

Le sel obtenu par évaporation des eaux salées naturelles ou artificielles n'est jamais absolument pur, et il contient ordinairement de petites quantités de chaux, de magnésie, de fer, d'acide sulfurique et souvent aussi de l'iode et du brome.

L'*essai de la pureté* du sel peut être effectué de la manière suivante : On en dissout dans l'eau une certaine quantité, et l'on mélange des portions séparées de la solution avec du carbonate de sodium et du chlorure de baryun (chaux et magnésie, acide sulfurique), puis avec du prussiate jaune de potasse et une solution d'hydrogène sulfuré (fer et cuivre); ces réactifs ne doivent produire ni trouble ni coloration; une solution d'amidon ajoutée goutte à goutte à la solution du sel, préalablement mélangée avec de l'eau de chlore ou une dissolution de chlorure de chaux, ne doit pas non plus bleuir (iode). Pour reconnaître le brome, on sature la solution de sel avec du chlore gazeux et on l'agite avec de l'éther; celui-ci se colore en jaune, si le brome est présent.

Le sel marin se compose de 60,66 parties de chlore et de 39,34 parties de sodium; le sel naturel est rarement tout à fait incolore; il est plus ou moins coloré en nuances diverses, il a un éclat vitreux, il est cassant; dureté 2; poids spécifique 2,1 à 2,2. Chauffé dans un tube fermé, le sel donne lieu à une série de petites explosions (il décrépite), dues à la volatilisation de l'eau interposée entre ses molécules, qui sont alors écartées brusquement; sur le charbon il fond, et à une haute température il se volatilise; sur le fil de platine, il colore en jaune la flamme extérieure; si l'on ajoute un peu de bioxyde de cuivre et de sel de phosphore, la coloration produite est d'un beau bleu.

Analyse chimique du sel marin, d'après Frésénius.

On réduit le sel en une poudre fine et on en dissout 10 grammes dans l'eau dans un gobelet de verre, puis on filtre la dissolution dans un ballon d'un demi-litre, on lave bien le léger résidu qui reste ordinairement sur le filtre et l'on remplit le ballon jusqu'à la marque. Mais, s'il reste de petits grains blancs, on les met dans un petit mortier, on les broie finement, puis on fait digérer la poudre avec de l'eau, on laisse déposer, on décante le liquide clair, on broie de nouveau le résidu, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout soit dissous, et on ajoute le liquide ainsi obtenu à la solution contenue dans le ballon, que l'on remplit alors jusqu'à la marque. Enfin, s'il reste un résidu insoluble, on le dessèche, on le calcine, on le pèse et on le soumet à un essai qualitatif.

Pour doser le *chlore*, on mesure avec une pipette 50 centimètres cubes de la solution précédente, on y ajoute quelques gouttes d'acide azotique, puis on mélange avec une solution de nitrate d'argent en excès, on chauffe le précipité, on le rassemble par agitation, on décante, on fait tomber le précipité avec précaution dans un creuset à parois élevées, on le dessèche, puis on le chauffe sur la lampe d'abord doucement,et ensuite plus fortement, jusqu'à ce qu'il commence à fondre; on le laisse ensuite refroidir et on le pèse. On peut aussi séparer le chlorure d'argent par le filtre, le dessécher et ensuite le séparer du filtre avec précaution; on met d'abord le filtre dans le creuset, on l'incinère, on ajoute un peu d'acide azotique, on évapore celui-ci, puis on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique, que l'on évapore également, et alors on ajoute le chlorure d'argent et l'on calcine comme précédemment. 100 parties de chlorure d'argent contiennent 24,72 parties de chlore.

Pour doser l'*acide sulfurique*, on prend 150 centimètres cubes de la solution, on les acidifie avec un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute un excès de solution de chlorure de baryum; on maintient encore pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition, on laisse déposer, on décante le liquide clair sur un filtre, on fait bouillir encore plusieurs fois le précipité avec de l'eau, on décante toujours sur le filtre, enfin on filtre, on lave à l'eau bouillante, on dessèche, on calcine et on pèse.

100 parties de sulfate de baryum contiennent 34,31 parties d'acide sulfurique.

Pour doser la *chaux* et la *magnésie*, on mesure 150 centimètres cubes de la solution de sel, on les mélange avec une quantité de chlorure d'ammonium suffisante pour que l'ammoniaque ne produise plus de précipité, on ajoute de l'oxalate d'ammonium, on laisse reposer pendant douze heures dans un lieu chaud, on verse ensuite la solution claire sur un filtre, et dans le gobelet de verre on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique ; on mélange cette dissolution avec un excès d'ammoniaque et l'on précipite encore par l'oxalate d'ammonium, on laisse déposer et l'on filtre. On sépare le précipité du filtre, on incinère d'abord le filtre sur le couvercle du creuset ou dans une spirale de platine en faisant tomber la cendre dans le couvercle du creuset, puis on introduit le précipité dans le creuset, on pose sur ce dernier le couvercle retourné, et pendant dix à quinze minutes on chauffe au rouge faible le fond du creuset; après le refroidissement, on pèse le creuset avec son contenu, puis on humecte le précipité avec un peu d'eau, on essaie sa réaction au papier de curcuma, et, si celui-ci brunit, on le lave avec un peu d'eau qu'on fait tomber dans le creuset, on ajoute un petit morceau de carbonate d'ammonium pur, on évapore et enfin on chauffe au rouge comme précédemment. Si le poids a augmenté, on recommence cette opération, et cela jusqu'à ce que le poids reste constant. Le précipité calciné doit être d'un blanc pur; c'est tout au plus s'il doit présenter une coloration grise très faible. 100 parties de carbonate de calcium renferment 56 parties de chaux.

On mélange le liquide filtré provenant de la séparation de la chaux avec du phosphate de sodium en excès, on agite bien avec une baguette de verre, sans toucher les parois du vase contenant le liquide, on laisse reposer pendant douze heures, on filtre et on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale, jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage, évaporée sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. On dessèche, puis on met le précipité dans un creuset de platine; on incinère le filtre dans le couvercle de platine, on ajoute la cendre au précipité dans le creuset, on couvre celui-ci, et on chauffe d'abord à une chaleur modérée, puis à la fin au rouge vif, après quoi on laisse refroidir et on pèse. 100 parties de pyrophosphate de magnésium ainsi obtenu contiennent 36,04 parties de magnésie.

Pour doser la *soude*, on mélange dans une capsule en platine 50 centimètres cubes de la solution de sel avec environ un demi-centimètre cube d'acide sulfurique, on évapore à sec et l'on chauffe au rouge, on ajoute du carbonate d'ammonium, on évapore et l'on chauffe de nouveau au rouge, afin de transformer le sel acide de soude en sel neutre, et ensuite on pèse, le vase étant couvert. Le résidu neutre contient les sulfates de la soude, de la chaux et de la magnésie; si l'on en retranche la chaux et la magnésie calculées sous forme de sulfates, on trouve la quantité du sulfate de sodium, dont 100 parties renferment 32,39 parties de sodium.

Pour doser l'*eau*, on met une quantité exactement pesée du sel marin finement pulvérisé dans un creuset en platine couvert, on place celui-ci dans un plus grand également couvert, on pèse, on chauffe d'abord lentement à une douce chaleur, qu'on élève peu à peu, puis on pèse de nouveau après refroidissement. La perte de poids représente l'eau contenue dans le sel.

Dans les traités de *Frésénius* et de *Fleischer*, on trouve toutes les indications nécessaires pour le dosage du brome, de l'iode et des autres substances dont le sel marin ne renferme que des traces extrêmement faibles [1].

Les degrés des aréomètres employés dans les salines autrichiennes pour la détermination de la richesse des eaux salées correspondent aux poids spécifiques suivants, et chaque degré de l'aréomètre représente, à la température de 15° R. (= 18°,75 C.), 1 pfund (= 560 grammes) de sel dans 1 pied cube autrichien (= 31 lit. 5852) d'eau salée.

Poids spécifiques.	Degrés de l'aréomètre ou pfunds de sel dans 1 pied cube d'eau salée.
1,0000	0
1,0124	1
1,0246	2
1,0367	3
1,0485	4
1,0604	5
1,0719	6
1,0834	7
1,0946	8

[1] *B. Roux* a analysé récemment les différents sels livrés au commerce par les salines de l'Océan et de la Méditerranée, et par quelques mines de sel gemme. (Voy. Wagner et L. Gautier, *Nouveau traité de chimie industrielle*, 2e édit. française, t. I, p. 371 et 374.)

Poids spécifiques.	Degrés de l'aréomètre ou pfunds de sel dans 1 pied cube d'eau salée.
1,1059	9
1,1169	10
1,1279	11
1,1388	12
1,1494	13
1,1601	14
1,1705	15
1,1809	16
1,1912	17
1,2078	18,639

Pour trouver avec les indications de l'aréomètre la teneur centésimale d'une eau salée en sel marin, on se sert de la formule suivante, donnée par *Buchholz* :

$$p = \frac{13900\ m}{(103 - \sqrt{m})\ (1000 + m)},$$

et, au moyen de cette autre formule, on trouve le nombre de pfunds de sel en dissolution dans un pied cube d'eau salée :

$$p^1 = \frac{9{,}174 \times m}{103 - \sqrt{m}};$$

Dans ces formules, p indique la richesse centésimale en poids de l'eau salée en sel, p^1 le nombre de pfunds de sel dans un pied cube prussien (= 30 lit. 9159) d'eau salée, et m la différence entre le poids spécifique de l'eau salée et celui de l'eau = 1000, à 15° R. (= 18°,75 C.).

Bischof a dressé la table suivante, qui permet de trouver la richesse centésimale en sel correspondant aux degrés aréométriques marqués par les eaux salées et mesurés à la température de 15° R. :

Poids spécifiques.	Sel marin p. 100.
1,00712	1
1,01242	2
1,02146	3
1,02868	4
1,03594	5
1,04324	6
1,05058	7
1,05796	8
1,06539	9
1.07286	10
1,08038	11
1,08795	12
1,09556	13
1,10323	14

Poids spécifiques.	Sel marin p. 100.
1,11095	15
1,11872	16
1,12655	17
1,13443	18
1,14237	19
1,15038	20
1,15844	21
1,16657	22
1,17476	23
1,18302	24
1,19135	25
1,19975	26

APPENDICE

TABLE DES POIDS ATOMIQUES ET DES POIDS SPÉCIFIQUES DES ÉLÉMENTS

NOMS DES ÉLÉMENTS	Symboles et quantivalence.	Poids atomiques.	Poids spécifiques.
Aluminium..................	Al^{IV}	27,4	2,67
Antimoine	Sb^{IV}	122	6,72
Argent.....................	Ag	108	10,5
Arsenic....................	As^{V}	75	5,63
Azote......................	Az^{V}	14	0,972
Baryum.....................	Ba^{II}	137	4
Béryllium..................	Be^{II}	9,3	2,1
Bismuth....................	Bi^{III}	208	9,799
Bore.......................	Bo^{III}	11	2,08
Brome......................	Br	80	2,97
Cadmium....................	Cd^{II}	112	8,67
Calcium....................	Ca^{II}	40	3,1
Carbone....................	C^{IV}	12	3,5
Cérium	Ce^{II}	92	.
Césium	Cs	133	?
Chlore.....................	Cl	35,5	2,45
Chrome.....................	Cr^{IV}	52	6,81
Cobalt.....................	Co^{IV}	58,8	8,5
Cuivre.....................	Cu^{II}	63,4	8,88
Didyme.....................	Di^{II}	95	.
Etain......................	Sn^{IV}	118	7,29
Fer........................	Fe^{IV}	56	7,7
Fluor......................	Fl	19	.
Hydrogène..................	H	1	0,069
Indium.....................	In^{II}	75,6	.

NOMS DES ÉLÉMENTS	Symboles et quantivalence.	Poids atomiques.	Poids spécifiques.
Iode.	I	127	4,98
Iridium.	Ir^{iv}	197,4	21,15
Lanthane	La^{ii}	92	•
Lithium.	Li	7	0,59
Magnésium.	Mg^{ii}	24	1,74
Manganèse.	Mn^{iv}	55	8
Mercure.	Hg^{ii}	200	13,59
Molybdène.	Mo^{vi}	96	8,6
Nickel.	Ni^{iv}	58,8	8,8
Niobium.	Nb^{v}	94	6,67
Or.	Au^{iii}	197	19,5
Osmium	Os^{iv}	199,4	21,3
Oxygène.	O^{ii}	16	1,088
Palladium	Pd^{iv}	106,6	11,8
Phosphore.	Ph^{v}	31	1,84
Platine.	Pt^{iv}	197,4	21,15
Plomb.	Pb^{ii}	207	11,38
Potassium.	K	39	0,865
Rhodium.	Rh^{iv}	104,4	11,4
Rubidium.	Rb	85,4	1,5
Ruthénium.	Ru^{iv}	104,4	11,4
Sélénium.	Se^{ii}	79,4	4,28
Silicium.	Si^{iv}	28	2,49
Sodium	Na	23	0,972
Soufre.	S^{ii}	32	2,045
Strontium.	Sr^{ii}	87,5	2,54
Tantale.	Ta^{v}	182	10,78
Tellure.	Te^{ii}	128	6,18
Thallium	Tl	204	11,86
Thorium.	Th^{iv}	231	7,7
Titane.	Ti^{iv}	50	5,3
Tungstène.	W^{iv}	184	18,26
Uranium	Ur^{iv}	120	18,4
Vanadium.	V^{v}	51,3	5,5
Yttrium.	Y^{ii}	61,7	61,7
Zinc.	Zn^{ii}	65	6,86
Zirconium.	Zr^{iv}	89,6	4,2

TABLE POUR LA COMPARAISON DES POIDS DES DIFFÉRENTS PAYS

France. Kilogramme.	Saxe, Bade, Hesse-Darmstadt, Suisse. Pfund.	Angleterre. Livre avoir du poids.	Prusse (Hanovre, Hesse électorale), Brunswick, Weimar, Wurtemberg. Pfund.	Bavière. Pfund.	Autriche. Pfund.	Danemark et Norwège. Pfund.	Suède. Schalpfund.	Russie. Pfund. (1 pud = 40 pfund).
1	2,0000000	2,2045970	2,1380720	1,7857140	1,7856750	2,0027680	2,3510630	2,6862026
0,5000000	1	1,1022990	1,0690360	0,8928571	0,8928377	1,0013840	1,1755320	1,3431013
0,4535976	0,9071952	1	0,9698240	0,8099957	0,8099781	0,9084507	1,0664370	1,1636710
0,4677110	0,9354220	1,0311140	1	0,8351982	0,8351800	0,9367166	1,0996180	1,2563445
0,560000	1,1290000	1,2345740	1,1973210	1	0,9999782	1,1215500	1,3165950	1,4042734
0,5600122	1,2200240	1,2346010	1,1973470	1,0000220	1	1,1215740	1,3166240	1,5043012
0,4993090	0,9986180	1,1007750	1,0675590	0,8916232	0,8916038	1	1,1739070	1,3412451
0,4253395	0,8506790	0,9377023	0,9094066	0,7595348	0,7595183	0,8518563	1	1,1516817
0,4095000	0,8190000	0,9027824	0,8755404	0,7312498	0,7312500	0,8201334	0,9627592	1

TEMPÉRATURES DE FUSION DES MÉTAUX.

Potassium	58°
Sodium	95 ,6
Lithium	180
Étain	230
Bismuth	264
Thallium	290
Plomb	334
Zinc	423
Antimoine	450
Cadmium	455
Argent	1023
Or	1037
Cuivre	1090
Cobalt	1400
Fonte	1500 à 1700°
Manganèse, Nickel, Molybdène, Uranium, Palladium	1600
Acier	1700 à 1900°
Tungstène	1700
Tellure	1775
Fer ductile	1900 à 2100°
Platine	2534
Iridium	2700
Mercure	—40

DÉNOMINATION DES TEMPÉRATURES.

525°	Rouge commençant.
700	Rouge sombre.
800	Rouge cerise commençant.
900	Rouge cerise intense.
1000	Rouge cerise complet.
1100	Rouge jaune sombre.
1200	Rouge jaune clair.
1300	Rouge blanc.
1400	Rouge blanc intense.
1500 à 1600°	Rouge blanc éblouissant.

Au rouge bleu *(Deville)*, les creusets les plus réfractaires fondent comme le verre.

FIN

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

PARTIE GÉNÉRALE

PARTIE SPÉCIALE

COMBUSTIBLES

FER

CUIVRE

ARGENT

OR

PLOMB

ZINC

PLATINE

MERCURE

ETAIN

NICKEL

COBALT

BISMUTH

ANTIMOINE

URANIUM

CHROME

MANGANÈSE

ARSENIC

SOUFRE

SEL MARIN

APPENDICE

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

TABLE ALPHABÉTIQUE

Q

R

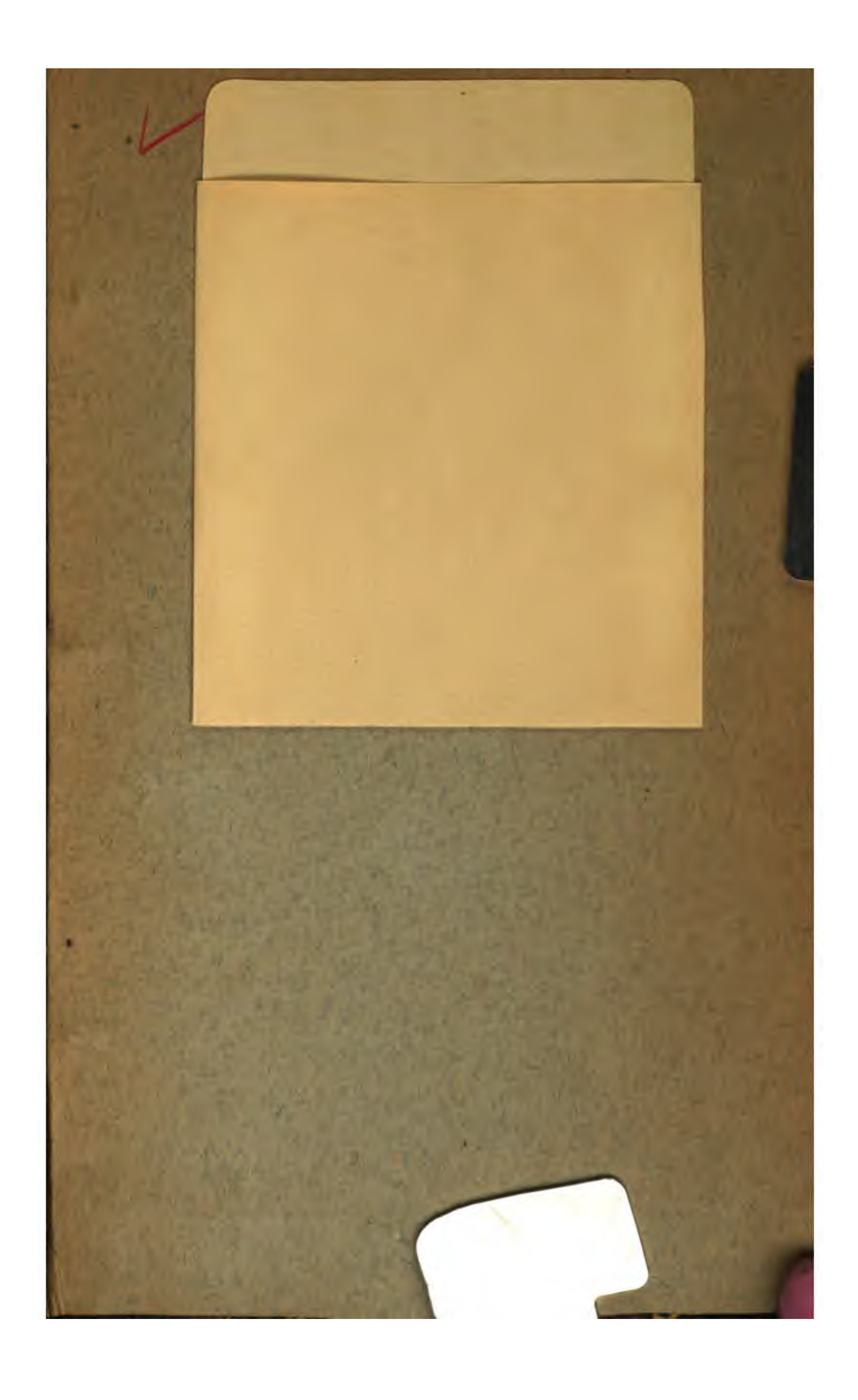
S

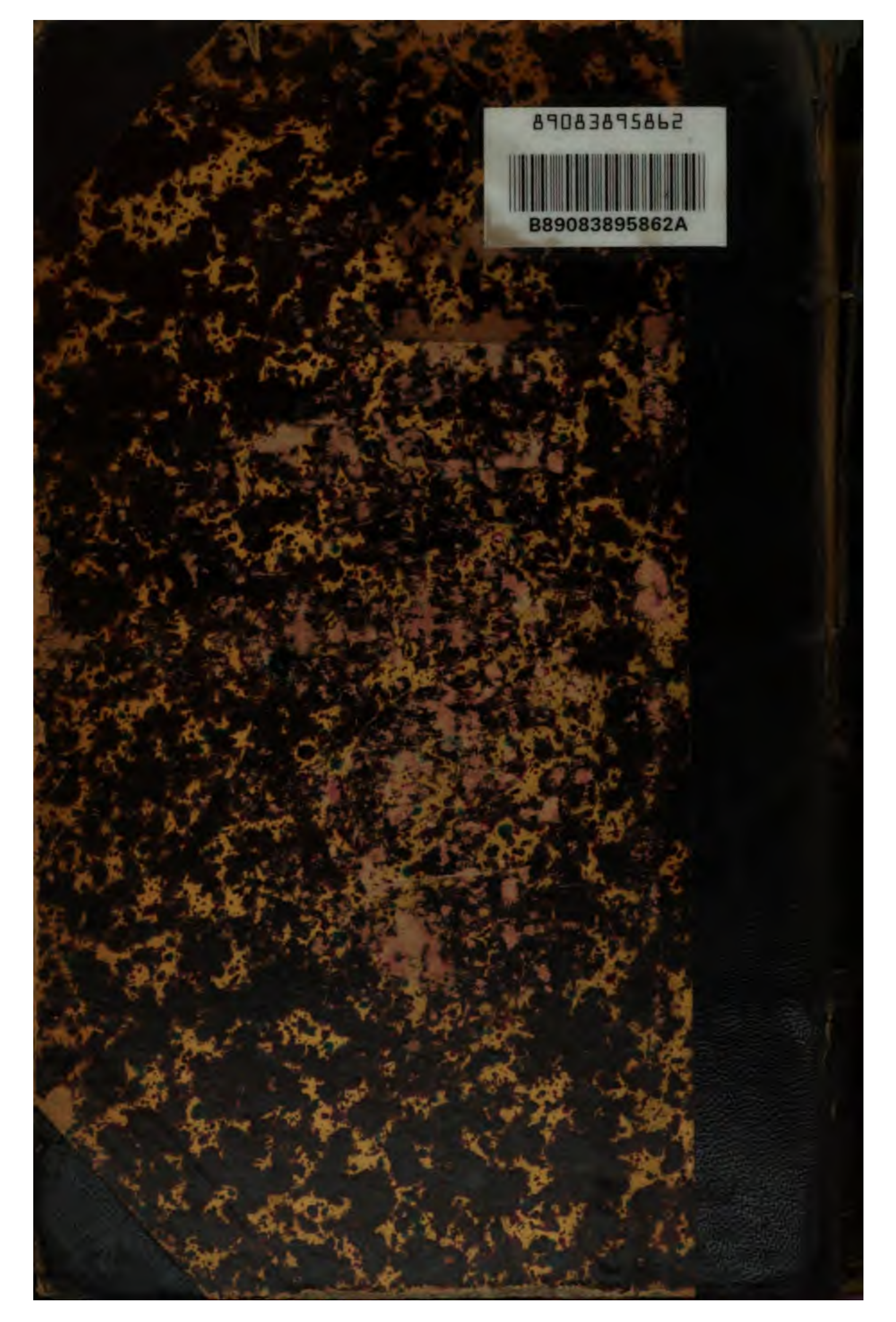
Z

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE.

Coulommiers. — Imp. Paul BRODARD.


89083895862
b89083895862a




89083895862
B89083895862A